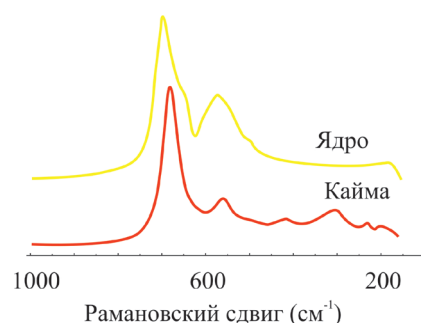
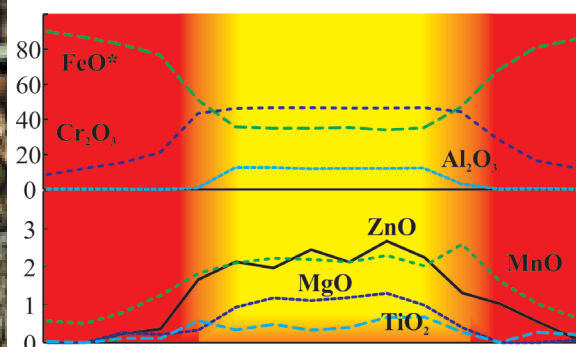
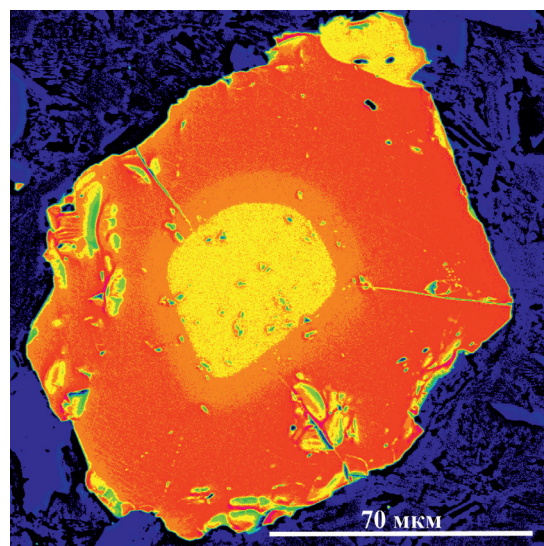


# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ, МИНЕРАЛОИДОВ И СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Сборник материалов докладов  
научно-практического семинара



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральный исследовательский центр  
«Карельский научный центр Российской академии наук»  
Институт геологии КарНЦ РАН  
Кафедра физики твердого тела ФТИ ПетрГУ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ  
МИНЕРАЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ,  
МИНЕРАЛОИДОВ И СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ:  
ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

Сборник материалов докладов  
научно-практического семинара

Петрозаводск  
2018

УДК 549.08+548.23(063)  
ББК 26.31  
Ф50

Редакционная коллегия:

В. В. Ковалевский, С. В. Егорова, Е. Н. Светова, А. Д. Фофанов

Ф50      **Физико-химические методы изучения минеральных агрегатов, минералоидов и синтетических материалов: проблемы и перспективы.** Сборник материалов докладов научно-практического семинара. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2018. – 88 с.  
ISBN 978-5-9274-0836-8

В сборник включены статьи по материалам докладов научно-практического семинара «Физико-химические методы изучения минеральных агрегатов, минералоидов и синтетических материалов: проблемы и перспективы», который состоялся 27 апреля 2018 года на базе Института геологии КарНЦ РАН в г. Петрозаводске. Обсуждаются вопросы изучения минералов и синтетических материалов методами рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии, микрозондового анализа, масс-спектрометрии, рамановской и ИК-спектроскопии, люминесценции, термического анализа и др.

УДК 549.08+548.23(063)  
ББК 26.31

ISBN 978-5-9274-0836-8

© Институт геологии КарНЦ РАН, 2018  
© ФИЦ «Карельский научный центр РАН», 2018

## Предисловие

27 апреля 2018 года в Институте геологии Карельского научного центра РАН состоялся научно-практический семинар «Физико-химические методы изучения минеральных агрегатов, минералоидов и синтетических материалов: проблемы и перспективы». Это был первый семинар, организованный Институтом геологии КарНЦ РАН совместно с Кафедрой физики твердого тела Физико-технического института Петрозаводского госуниверситета. В мероприятии приняли участие аспиранты, научные сотрудники, кандидаты и доктора наук. Идея проведения семинара была продиктована интересом геологов и физиков к взаимному научному сотрудничеству в области применения физико-химических методов исследования вещества. В статье рассматривается опыт изучения минералов и синтетических материалов на современном оборудовании методами рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии, микрозондового анализа, масс-спектрометрии, рамановской и ИК-спектроскопии, люминесценции, термического анализа и др. Участие в семинаре стало хорошей возможностью для налаживания новых научных контактов и обмена опытом между специалистами, работающими в пограничных областях научных знаний. Подводя итоги семинара, можно с уверенностью сказать, что такие встречи являются важным элементом, как для профессионального развития молодых сотрудников, так и для повышения эффективности реализуемых научных проектов. Организационным комитетом семинара принято решение о ежегодном проведении подобных мероприятий, где будут обсуждаться актуальные проблемы и результаты новейших исследований в области применения современных аналитических методов для изучения минералов, минералоидов и синтетических материалов. В дальнейшем, возможно, к участию в семинаре присоединятся сотрудники и других профильных организаций. Статьи по материалам докладов будут публиковаться в электронном формате и размещаться в системе РИНЦ.

директор Института геологии КарНЦ РАН,  
д. г.-м. н. С. А. Светов



# СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОЛИЗОМ И ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Л. А. Алёшина, О. В. Сидорова

*Петрозаводский госуниверситет, alkft@mail.ru*

*В работе представлены результаты рентгеноструктурных исследований наноразмерных порошков оксида алюминия, полученных гидролизным методом и плазмохимическим синтезом. Показано, что оксид алюминия, полученный плазмохимическим способом, аморфный, но содержит кристаллики корунда ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ) и кубической фазы  $\gamma$  -  $Al_2O_3$ . Наноразмерный порошок оксида алюминия, полученный гидролизом, можно рассматривать как смесь нанокристаллов трех фаз. Одна из них – кубическая  $\gamma$  - фаза шпинельного типа, вторая – кубическая фаза ( $\eta$ -  $Al_2O_3$ ), в которой часть атомов алюминия расположена в тетраэдрических позициях нешпинельного типа. Третья фаза – тетрагональная  $\gamma$  -  $Al_2O_3$ , в которой тетраэдрические шпинельные позиции заселены на 78 %. Октаэдрически координированный алюминий заполняет шпинельные позиции 8d на 58 %, а нешпинельные 8c на 36 %. Методом Финбака-Уоррена рассчитаны радиусы  $r_{ij}$  и размытия  $\sigma_{ij}$  координационных сфер и координационные числа  $N_{ij}$  исследуемых порошковых оксидов алюминия.*

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** оксид алюминия, нанокристаллы, метод Финбака-Уоррена.

## **Введение**

Оксид алюминия образует несколько полиморфных модификаций, имеющих одинаковый химический состав, различное строение кристаллической решетки и, следовательно, различные свойства. Низкотемпературный оксид алюминия относится к структурному типу дефектной шпинели, поскольку количества атомов алюминия в формульной единице ( $21\frac{1}{3}$ ) недостаточно для заполнения 8 тетра и 16 окта шпинельных позиций алюминия. Вследствие этого в зависимости от способа и условий синтеза возникает серия переходных оксидов шпинельного типа, различающихся между собой характером распределения катионов алюминия по пустотам ГЦК кислородной упаковки [Zhou, 1991; Souza Santosa et al., 2000; Tsybulya, Kryukova, 2008]. С возрастанием температуры синтеза перераспределение катионов приводит к образованию фазы  $\theta$  -  $Al_2O_3$ , характеризующейся как моноклинно искаженная фаза шпинельного типа, которая при температурах выше 1300K реконструктивно

переходит в корунд [Zhou, 1991; Souza Santosa et al., 2000].

В качестве катализатора химических процессов, адсорбента и основы для производства сложных оксидных керамик широко используются переходные наноразмерные фазы оксида алюминия [Tsybulya, Kryukova, 2008; Крушинская, Стельмах, 2010]. Качество как оксидной керамики, так и адсорбентов, в значительной мере определяются физико-химическими свойствами исходных порошков, которые, в свою очередь, зависят от технологии синтеза и используемого сырья. Физико-химические свойства материалов напрямую связаны с их структурным состоянием, в связи с этим актуальной задачей является исследование структуры наноразмерных оксидов алюминия, синтезированных различными методами.

## **Объекты исследования**

Рентгенографировались нанопорошковые образцы оксида алюминия  $Al_2O_3$ , предоставленные институтом теплофизики им. Кутателадзе, г. Новосибирск. Нанопорошки были

синтезированы двумя способами. Первый из них – плазмохимическая конверсия трихлорида алюминия шестиводного  $[AlCl_3] \cdot 6H_2O$  [Уланов, 2010]. Второй – гидролиз гранулированного алюминия, растворенного в изопропиловом спирте, с последующей прокалкой. Последним способом получается сверхчистый (99,999 %) нанопорошковый  $Al_2O_3$  (ООО «На-нокорунд», г. Саров).

#### Методика эксперимента и обработки полученных данных

Картины рассеяния рентгеновских лучей регистрировались на дифрактометрах ARLX'TRA и ДРОН-6.0 в  $CuK\alpha$  излучении с  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$  в геометрии на отражение и ДРОН 3.0 в  $MoK\alpha$  излучении с  $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$  в геометрии на про-свет. Для проведения рентгенографического эксперимента на излучении  $MoK\alpha$  нанопорошки были спрессованы в тонкие пластинки.

Качественный фазовый анализ порошков проводился путем сравнения экспериментальной рентгенограммы с экспериментальными литературными данными и с рентгенограмм-

мами, рассчитанными по характеристикам атомной структуры различных фаз  $Al_2O_3$ , представленным в базе данных неорганических соединений ICSD [Hellenbrandt, 2014].

Характеристики ближнего порядка: радиусы  $r_{ij}$  и размытия  $\sigma_{ij}$  координационных сфер и координационные числа  $N_{ij}$  исследуемых порошковых оксидов алюминия рассчитывались с использованием метода Фин-бака-Уоррена [Алёшина, Фофанов, 1987].

#### Результаты и обсуждение

На рентгенограмме нанокристаллического оксида алюминия  $Al_2O_3$ , полученного методом плазмохимии, на фоне диффузного максимума наблюдаются узкие линии от кристаллов (рис. 1).

Сравнение экспериментальной рентгенограммы с рентгенограммой, рассчитанной для фазы трихлорида алюминия шестиводного  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  [Buchanan, Harrisa, 1968] (см. рис. 1), показало, что совпадения в положениях отражений на экспериментальной и рассчитанной для указанной выше фазы рентгенограммах нет.

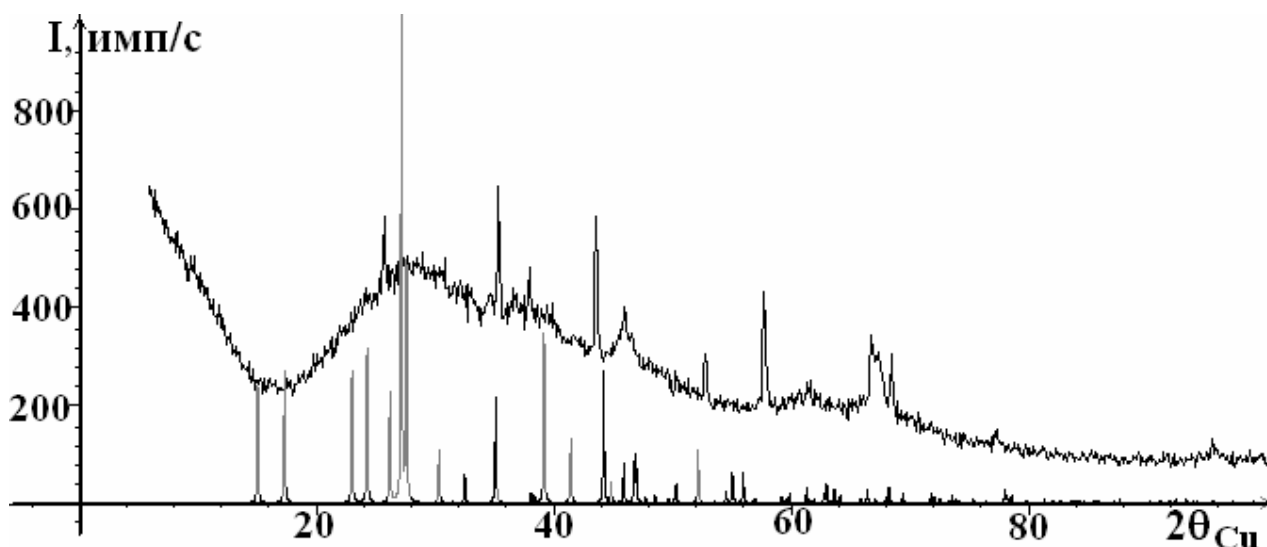
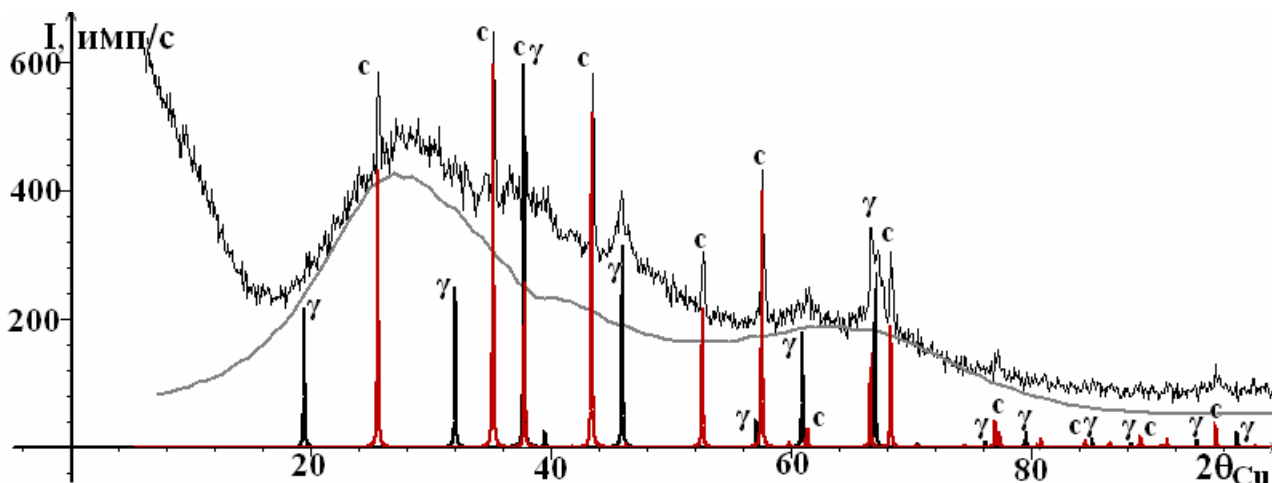


Рис. 1. Экспериментальная рентгенограмма нанопорошкового оксида алюминия  $Al_2O_3$ , полученного плазмохимическим методом — и — рентгенограмма, рассчитанная для фазы  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$

Качественный фазовый анализ показал, что наблюдаемые на рентгенограмме отражения относятся к двум фазам оксида алюминия. Первая – это корунд с периодами элементарной ячейки  $a = 4.7570 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.9877 \text{ \AA}$ , пространственная группа симметрии  $R\bar{3}c$  [Kirfel, Eichhorn, 1990], вторая – кубическая фаза  $\gamma-Al_2O_3$  с периодом элементарной ячейки

$a = 7.9 \text{ \AA}$ , пространственная группа симметрии  $Fd\bar{3}m$  [Peterson et al., 1991].

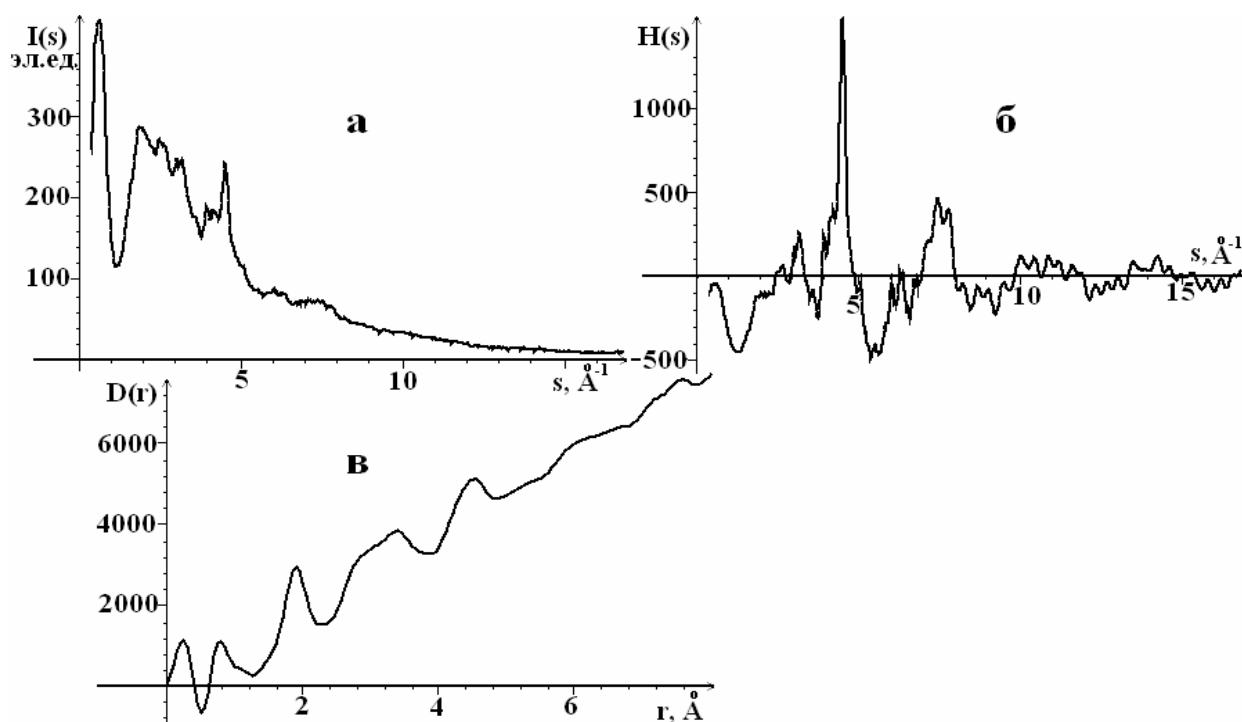
На рис. 2 экспериментальная рентгенограмма нанопорошкового оксида алюминия  $Al_2O_3$  сравнивается с рентгенограммой аморфного анодного оксида алюминия [Алёшина и др., 1995] и рентгенограммами, рассчитанными по данным об атомной структуре корунда и кубического  $\gamma-Al_2O_3$ .



**Рис. 2.** Сравнение экспериментальной рентгенограммы нанопорошкового оксида  $Al_2O_3$ , (верхняя кривая) с рентгенограммой аморфного анодного оксида алюминия — и рассчитанными рентгенограммами корунда (c) — и  $\gamma-Al_2O_3$  —

Из анализа рис. 2 следует, что нанопорошковый образец оксида алюминия  $Al_2O_3$ , полученный методом плазмохимического синтеза, в матрице аморфной фазы содержит кристаллики корунда и  $\gamma-Al_2O_3$ .

Для расчета радиусов и размытий координационных сфер и координационных чисел использовались кривые распределения интенсивности рассеяния, полученные на  $MoK\alpha$  излучении (рис. 3).



**Рис. 3.** а – нормированная кривая распределения интенсивности рассеяния  $I(s)$ ; б –  $s$ -взвешенная интерференционная функция  $H(s)$ ; в – кривая распределения парных функций  $D(r)$  для оксида алюминия, полученного методом плазмохимического синтеза

На рентгенограмме спрессованного в тонкую таблетку исследуемого наноразмерного оксида алюминия наблюдается интенсивный размытый максимум в области значений  $s \sim 0.6 \text{ \AA}^{-1}$  ( $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ ). Наличие данного максимума

свидетельствует о том, что в образце имеет место корреляция в расположении упорядоченных друг относительно друга областей когерентного рассеяния, находящихся друг от друга на расстоянии  $\sim 10 \text{ \AA}$ .

В табл. 1 приведены рассчитанные из кривых распределения парных функций  $D(r)$  характеристики ближнего порядка оксида алюминия, полученного методом плазмохимического синтеза. Для сравнения приведены экспериментальные результаты для аморфного анодного оксида, заформованного в щавелевокислом электролите, а также данные, рассчитанные для корунда и фазы  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , распределение катионов по пустотам и соотношение заполненных окта и тетрапустот в которой (50 : 50) и (62 : 38).

Анализ табл. 1 показал, что радиусы  $r_{ij}$  первых двух координационных сфер хорошо согласуются со значениями для анодного аморфного оксида. Соотношение числа катионов, находящихся в окта и тетра пустотах, для исследуемого образца составило 29 : 39. Однако следует отметить, что для достижения удовлетворительного совпадения экспериментальной и рассчитанной кривых  $D(r)$  потребовалось включить в расчет координационную

сферу радиусом, равным 2.28 Å, отсутствующую в оксидах алюминия, расчеты для которых приведены в табл. 1. Согласно данным работы [Zhou, Snyder, 1991] в переходных оксидах алюминия в процессе перераспределения катионов по пустотам возникают области трех координированного алюминия, в которых длина связи  $Al-O$  составляет 2.24 Å.

Первая кислород – кислородная координационная сфера и по величине радиуса, и по координационному числу соответствует данным как для ГЦК, так и для ГПУ кислородной упаковки (табл. 1). На всех последующих сферах при межатомных расстояниях, практически совпадающих с приведенными данными для оксидов алюминия, представляющих собой распределение катионов в пустотах кислородной ГЦК упаковки, резко различаются. В совокупности с появлением пар  $Al-O$  на расстоянии 2.28 Å это означает, что распределение катионов более сложное, чем в рассмотренных в табл. 1 моделях.

**Таблица 1.** Значения координационных чисел  $N_{ij}$ , радиусов  $r_{ij}$  и размытий  $\sigma_{ij}$  координационных сфер наноразмерного порошка оксида алюминия, полученного методом плазмохимического синтеза ( $\Delta r_{ij} = 0.01$  Å,  $\Delta \sigma_{ij} = 0.01$  Å), и соответствующие данные для указанных выше оксидов алюминия

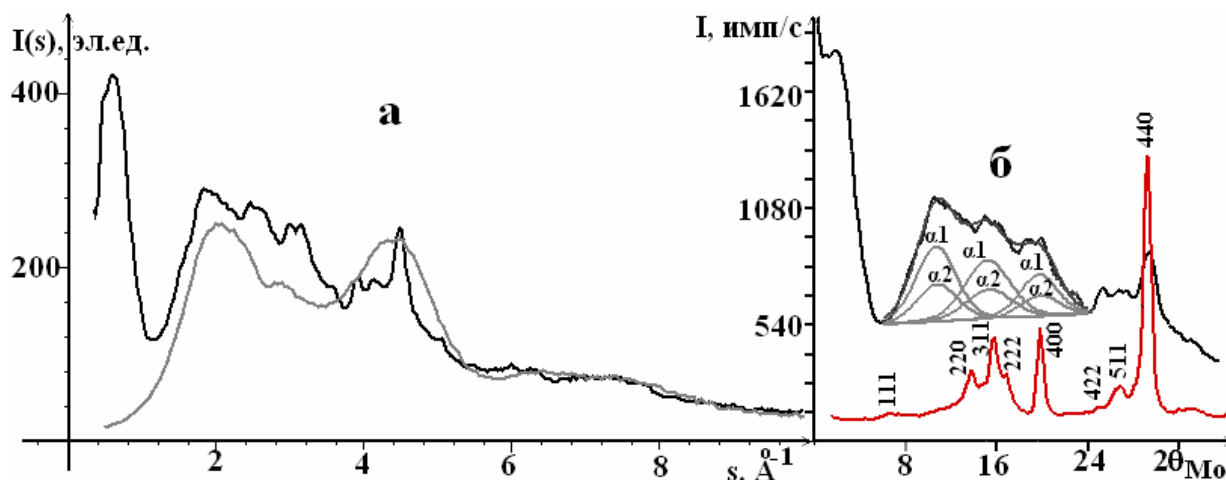
Сферы		$Al_2O_3$ , полученный плазмохимическим способом			Анодный аморфный $Al_2O_3$ [Алёшина и др., 1995]		$\gamma$ - $Al_2O_3$ (50:50) [Никитина, 1994]		$\gamma$ - $Al_2O_3$ (62:38) [Никитина, 1994]		Корунд $R\bar{3}c$ [Kirkel, Eichhorn, 1990]	
		$r_{ij}$ , Å	$\sigma_{ij}$ , Å	$N_{ij}$ , ат.	$r_{ij}$ , Å	$N_{ij}$ , ат.	$r_{ij}$ , Å	$N_{ij}$ , ат.	$r_{ij}$ , Å	$N_{ij}$ , ат.	$r_{ij}$ , Å	$N_{ij}$ , ат.
$Al-O$	1	1.75	0.18	1.55±0.1	1.74	1.92±0.05	1.71	2.0	1.71	1.5	—	—
$Al-O$	2	1.91	0.01	1.75±0.05	1.91	3.09±0.05	1.975	3.0	1.975	3.75	1.91	6.0
$Al-O$	3	2.28	0.36	2.7	—	—	—	—	—	—	—	—
$O-O$	1	2.75	0.17	12.1±0.2	2.7	12±0.10	2.793	12.0	2.793	12.0	2.72	12.0
$Al-Al$	1	3.04	0.05	2.0±0.1	3.04	4.8±0.50	2.985	5.0	3.05	6.88	2.99	7.0
$Al-O$	4	3.35	0.08	1.4±0.1	3.34	6.0±0.50	3.275	6.0	3.275	4.5	3.22	3.0
$Al-O$	5	3.45	0.41	12.3±0.1	3.47	4.1±0.60	3.421	5.1	3.421	7.44	3.50	15.75
$O-O$	2	3.98	0.35	16.1±0.1	3.94	8.7±0.40	3.950	8.64	3.95	6.0	3.85	8.315
$Al-O$	6	4.47	0.38	18.5±0.1	4.3	24.5±1.0	4.375	24.5	4.396	19.5	4.39	18.0
$O-O$	3	4.78	0.45	21.8±0.1	4.83	34.0±2.0	4.837	34.5	4.837	35.0	4.69	35.84
$Al-O$	7	5.13	0.25	14.4±0.1	5.13	12.8±2.0	5.131	12.3	5.131	14.1	5.15	22.6

Кроме того, сравнение нормированных дифракционных картин анодной аморфной пленки и исследуемого плазмохимически синтезированного образца (рис. 4, а) показало, что на картине рассеяния последним четко выявляются особенности формы диффузных максимумов: максимум на рентгенограмме образца, полученного плазмохимическим синтезом, в области  $s$  от 1.15 до 3.75 Å<sup>-1</sup> можно аппроксимировать тремя размытыми линиями (рис. 4, б).

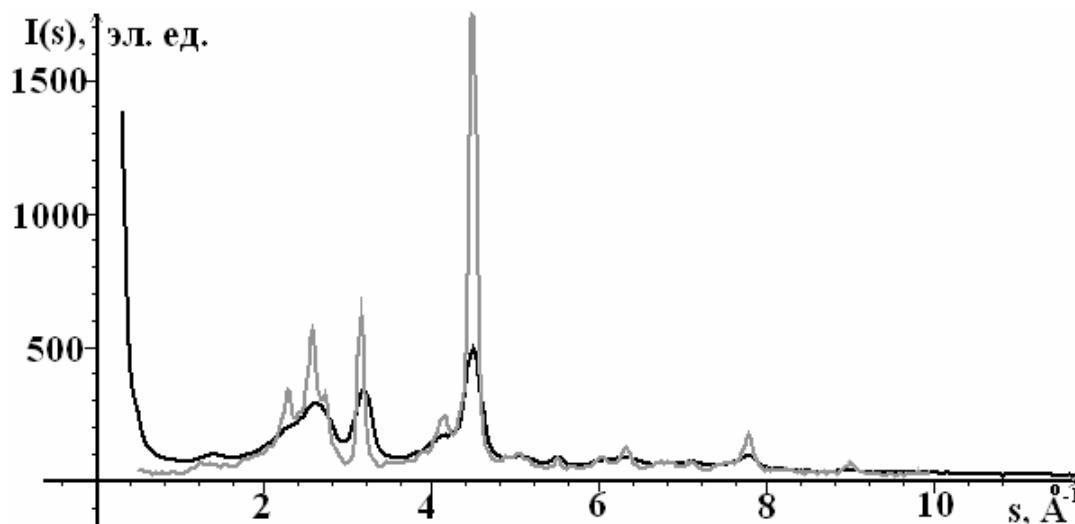
Ширины данных линий равны 4°, 4.5°, 3.3°, что соответствует размерам областей когерентного рассеяния (ОКР) 9, 12 и 10 Å соответственно. Максимум при  $s = 4.5$  Å<sup>-1</sup> – это отражение, имеющее наибольшую интенсивность на рентгенограмме порошкового оксида (см. рис. 4, б). Его индексы на рентгенограмме  $\gamma$ -оксида шпинельного типа (440). Размер ОКР в данном направлении составляет 23 Å. Таким образом, аморфную составляющую оксида, полученного плазмохимическим способом, можно рассмат-

ривать как смесь наноразмерных упорядоченных областей, причем при прессовке порошка возникает корреляция в расположении малых кластеров, вызывая появление максимума при  $s \sim 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ . Трехкоординированный  $Al$ , вероятнее всего, появляется на границах между этими областями. Кроме того, в матрице наноразмерных частиц присутствуют кристаллики корунда и кубического оксида  $\gamma\text{-}Al_2O_3$ .

**Результаты исследования оксида алюминия, полученного гидролизным методом.** Картина рассеяния рентгеновских лучей оксидом алюминия, полученного методом гидролиза (рис. 5), соответствует рентгенограммам, типичным для класса низкотемпературных переходных оксидов [Zhou, Snyder, 1991; Tsybulya, Kryukova, 2008].



**Рис. 4.** Кривые распределения интенсивности рассеяния  $I(s)$  для образцов: — — анодного аморфного и — — наноразмерного порошкового оксида алюминия, полученного методом плазмохимического синтеза ( $MoK\alpha$  излучение); б) элемент рентгенограммы: — — порошкового оксида алюминия и — — оксида алюминия, полученного методом плазмохимического синтеза, в области углов рассеяния от 2 до  $32.5^\circ$  (для всех линий разделен дублет  $\alpha_{1,2}$ )



**Рис. 5.** Кривые распределения интенсивности рассеяния  $I(s)$  ( $MoK\alpha$  излучение) для оксидов алюминия: — кристаллического порошкового и — полученного гидролизом

Положения отражений на кривых интенсивностей рассеяния  $I(s)$  для технического порошкового и исследуемого оксида алюминия, полученного методом гидролиза, совпадают, однако рентгенограмма последнего отличается

гораздо большим размытием и высоким рассеянием в области малых углов.

Подобная дифракционная картина наблюдалась на экспериментальной рентгенограмме образца  $Al_2O_3$ , полученного путем прокалики

бемиита [Pakharukova et al., 2017]. Авторами была предложена модель, которая привела к удовлетворительному совпадению экспериментальной и рассчитанной картин рассеяния, в рамках которой исследуемый образец состоял из наноструктурированных частиц, построенных из первичных кристаллических блоков с многочисленными поверхностями раздела между ними. В качестве первичного кристаллического блока был выбран ромбоид, содержащий 475 атомов, с линейными размерами  $0.96 \times 1.68 \times 2.25$  нм с внешними поверхностями  $\{001\}$ ,  $\{010\}$  и  $\{101\}$ . Размеры сторон вдоль направлений  $[100]$ ,  $[010]$  и  $[001]$  соответствовали 3, 4 и 1 элементарным ячейкам. Все расчеты выполнялись для тетрагональной структуры  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  без учета дополнительных нешпинельных катионных позиций. Наноструктурированная частица была создана путем укладки блоков вдоль  $\{001\}$ ,  $\{101\}$  и  $\{010\}$  семейств плоскостей. Дефект упаковки вводился путем взаимного сдвига блоков друг относительно друга. В данной модели наноструктурированная частица состояла из 128 блоков ( $12.5 \times 8.5 \times 4.5$  нм,  $\sim 45900$  атомов). Авторы [Pakharukova et al., 2017] отмечают, что уширение пиков на рентгенограмме связано с суперпозицией брэгговских пиков с дополнительными максимумами диффузного рассеяния, возникающими из-за смещения катионных слоев при укладке кристаллических блоков, при этом порядок в кислородной упаковке сохраняется. В наноструктурированных частицах преобладают дефекты, лежащие на плоскостях  $\{001\}$  и  $\{101\}$ . Однако авторы также отмечают, что смещенные слои катионов можно рассматривать как дополнительные атомы в нешпинельных позициях в моделях, уточненных методом Ритвельда.

В исследованиях, проведенных нами ранее [Алёшина и др., 2018] методом Ритвельда, было установлено, что образец оксида алюминия, полученный гидролизом, содержит смесь нанокристаллов трех фаз. Одна из них тетрагональная, пр. гр.  $I41/amd$ , периоды элементарной ячейки  $a = 5.649(2)$  Å и  $c = 7.826(4)$  Å. Две другие – кубические, пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ , периоды элементарной ячейки  $a = 7.909(2)$  и  $7.944(4)$  Å. Номера в базе данных ICSD 99836, 95302 и 66558, процентное соотношение 33.4 : 40.8 : 25.8 соответственно.

Следует отметить, что во второй кубической фазе часть катионов Al располагается в позициях нешпинельного типа. На рентгенограмме этой фазы присутствует отражение в области  $s = 1.5$  Å<sup>-1</sup>, совпадающее с таковым на экспериментальной рентгенограмме исследуемого оксида алюминия. В тетрагональной фазе часть октаэдрически координированных катионов также заполняет нешпинельные позиции.

Поскольку картина рассеяния в целом сильно размыта, дальнейший анализ структуры исследуемого образца проводился методом Финбака-Уоррена (метод парных функций). Следует отметить, что метод парных функций в несколько иной реализации был успешно применен в работе [Samain et al., 2014] к исследованиям пористых оксидов алюминия, дающих дифракционные картины, подобные тем, которые представлены в данной работе на рис. 5.

Экспериментальные значения координационных чисел, радиусов координационных сфер и их размытий (табл. 2) были рассчитаны из кривой распределения парных функций  $D(r)$  показанной на рис. 6, б. Излучение  $\text{MoK}\alpha$ .

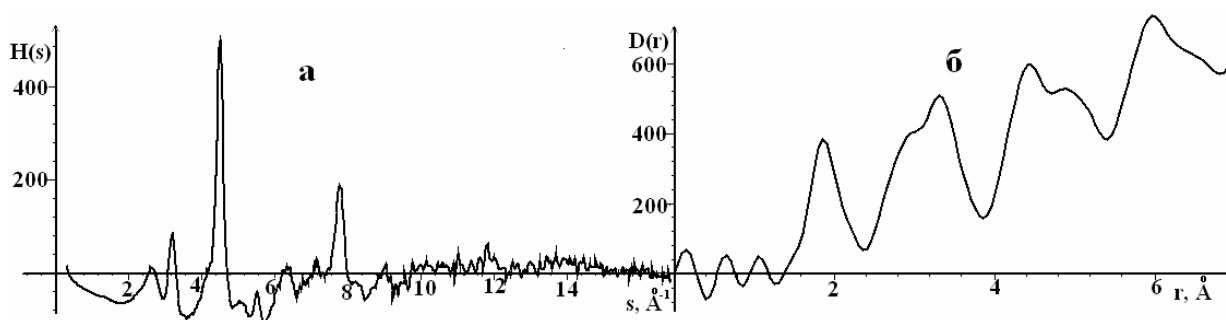


Рис. 6. а – s-взвешенная интерференционная функция  $H(s)$ ; б – кривые распределения парных функций  $D(r)$  для оксида алюминия, полученного методом гидролиза

**Табл. 2.** Значения координационных чисел  $N_{ij}$ , радиусов  $r_{ij}$  и размытий  $\sigma_{ij}$  координационных сфер полученного гидролизом наноразмерного порошка и аналогичные данные для аморфного анодного оксида алюминия и смеси нанокристаллов трех фаз.  $\Delta r_{ij} = 0.01 \text{ \AA}$ ,  $\Delta \sigma_{ij} = 0.01 \text{ \AA}$

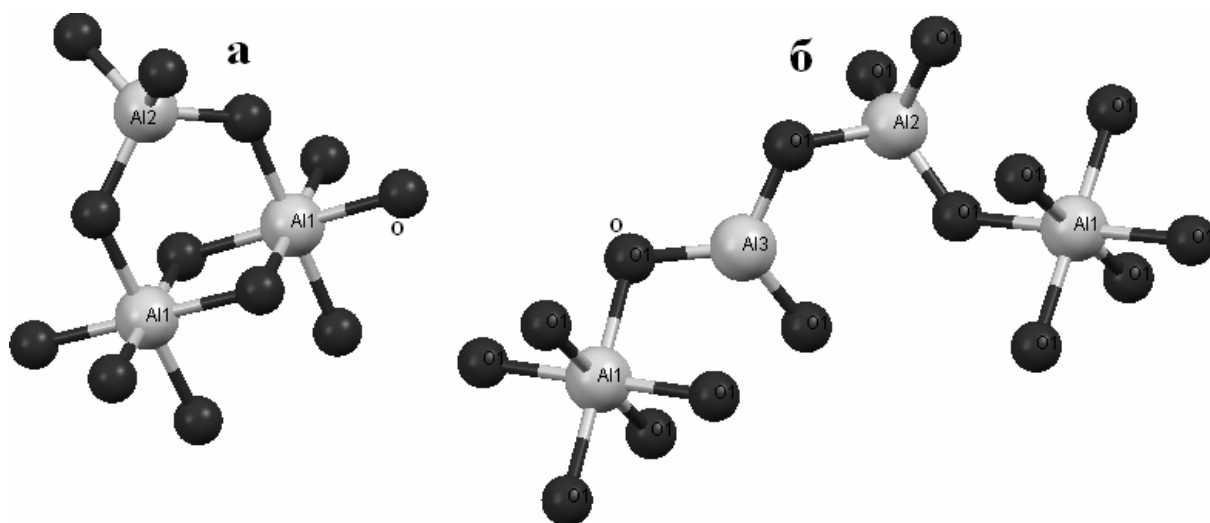
		$Al_2O_3$ , полученный гидролизом			Анодный аморфный $Al_2O_3$ [Никитина, 1994]		Смесь нанокристаллов трех фаз	
Тип сферы	№	$r_{ij}, \text{ \AA}$	$\sigma_{ij}, \text{ \AA}$	$N_{ij}, \text{ ат}$	$r_{ij}, \text{ \AA}$	$N_{ij}, \text{ ат}$	$r_{ij}, \text{ \AA}$	$N_{ij}, \text{ ат.}$
$Al_t-O$	1	1.75	0.05	2.1	1.74	$1.92 \pm 0.05$	1.76	1.4
$Al_o-O$	2	1.92	0.01	2.45	1.91	$3.09 \pm 0.05$	1.96	3.83
$Al-O$	3	2.11	0.12	0.84	—	—	—	—
$O-O$	4	2.72	0.12	12.4	2.7	$12 \pm 0.10$	2.80	12.01
$Al-Al$	5	3.00	0	4.6	3.04	$4.8 \pm 0.50$		
$Al_t-O$	6	3.29	0.07	6.2	3.34	$6.0 \pm 0.50$		
$Al_o-O$	7	3.50	0.15	6.3	3.47	$4.1 \pm 0.60$		
$O-O$	8	3.95	0.1	9.3	3.94	$8.7 \pm 0.40$		

В табл. 2 полученные значения радиусов  $r_{ij}$  и координационных чисел  $N_{ij}$  сравниваются с экспериментальными результатами для анодной аморфной пленки и с данными, рассчитанными для смеси трех фаз, концентрации которых были установлены методом Ритвельда.

Как уже отмечалось, промежуточные фазы оксидов алюминия характеризуются вероятностным распределением катионов по шпинельным и нешпинельным окта пустотам ГЦК кислородной упаковки. Вследствие этого, на первом этапе расчета средних по кристаллу значений координационных чисел необходимо, используя заселенность позиций ( $G$ ) и их кратность (кр.), найти число катионов, занимающих октаэдрические и тетраэдрические

пустоты, и рассчитать соотношение между ними. Соответствующие данные приведены в табл. 3. Затем с учетом соотношения катионов в окта и тетра позициях для каждой фазы рассчитываются средние координационные числа  $N_{ij}$ . Анализ мотива расположения координационных многогранников в рассматриваемых фазах был выполнен с использованием программы Mercury [Macrae et al., 2006, 2008].

На рис. 7 показан характер соединения многогранников в кубических фазах с расположением катионов алюминия только в шпинельных позициях (95302) и как в шпинельных, так и в нешпинельных (66558). В последней, наряду с окта  $Al_1$  и тетраэдрическим  $Al_2$  появляется  $Al_3$ , окруженный тремя катионами  $Al$ .



**Рис. 7.** Мотив расположения координационных многогранников в кубических фазах оксида алюминия: а – 95302; б – 66558

Как видно из таблиц 2 и 3, значения расстояний  $Al_T-O$  и  $Al_O-O$  (координационные сферы 1 и 2) ближе к таковым для анодной оксидной пленки, но соответствия в координационных числах нет в обоих случаях. Следует отметить, что в образце, полученном гидролизным методом, часть межатомных расстояний  $Al-O$  увеличивается до 2.11 Å. Возрастание

данных расстояний в области значений, соответствующих длинам связей в координационных многогранниках, можно объяснить искажением октаэдров в граничных областях между фазами. Тогда значение координационного числа  $Al_O-O$  будет 3.29 и соотношение числа катионов и анионов в оксиде, полученном гидролизом, примерно 50 на 50.

**Таблица 3.** Значения координационных чисел  $N_{ij}$  и радиусов координационных сфер  $r_{ij}$ , рассчитанные для двух кубических фаз (95302, 66558) и тетрагональной фазы (99836);  $C$  – концентрация фаз в смеси (%);  $C_O : C_T : C_{(3)}$  – соотношение числа катионов, занимающих октаэдры, тетраэдры и имеющих координацию 3 соответственно

	99836 <i>I41/amdZ</i>				95302 <i>Fd<math>\bar{3}</math>mZ</i>				66558 <i>Fd<math>\bar{3}</math>m</i>					Смесь нанокристаллов трех фаз	
<i>C</i> <sub>0</sub> : <i>C</i> <sub>1</sub> : <i>C</i> <sub>(3)</sub>	70.7:29.3				66.667: 33.333				50.7:35.8:13.4						
<i>C</i> , %	33.4				40.8				25.8						
Тип сферы	<i>G</i>	кр	<i>r</i> <sub><i>ij</i></sub> ,Å	<i>N</i> <sub><i>ij</i></sub> ,ат ат.	<i>G</i>	кр	<i>r</i> <sub><i>ij</i></sub> ,Å	<i>N</i> <sub><i>ij</i></sub> ,ат ат.	<i>G</i>	кр	<i>r</i> <sub><i>ij</i></sub> , Å	<i>r</i> <sub><i>ij</i></sub> ,Å	<i>N</i> <sub><i>ij</i></sub> ,ат ат.	<i>r</i> <sub><i>ij</i></sub> ,Å	<i>N</i> <sub><i>ij</i></sub> , ат.
<i>Al</i> <sub>T</sub> - <i>O</i>	0.78	4a	1.76	1.17	0.9	8a	1.79	1.33	0.16	48f	1.69- 1.81	1.73	1.43	1.76	1.3+0.1
<i>Al</i> <sub>(3)</sub> - <i>O</i>									0.09	32e	1.687		0.4		
<i>Al</i> <sub>o</sub> - <i>O</i>	0.36	8c	2.01	4.24	0.9	16d	1.95	4.4	0.68	16d	1.94		3.04	1.96	3.83
<i>Al</i> <sub>o</sub> - <i>O</i>	0.58	8d	1.98												
<i>O-O</i>			2.81	12			2.81	12			2.80		12.0	2.80	12.01

Расстояния  $O-O$  и следующие за ними расстояния  $Al-Al$ ,  $Al_T-O$  и соответствующие координационные числа практически совпадают с таковыми для аморфного анодного оксида. На двух последних сферах такого совпадения нет.

Таким образом, полученный гидролизом нанопорошковый оксид алюминия является смесью трех фаз, различие в координационных числах объясняется наличием большого количества границ между наночастицами данных фаз. При этом, поскольку в целом кислородная упаковка сохраняется, области наночастиц характеризуются различным расположением катионов, вызывая локальные искажения координационных многогранников в пограничных областях.

### Заключение

Таким образом, рентгенографические исследования наноразмерных порошковых объектов

с использованием для интерпретации дифракционных картин спектра методик: качественного фазового анализа, метода Ритвелда (с целью определения структуры и концентрации фаз в многофазной системе) и метода парных функций, разработанного Финбаком и экспериментально впервые примененного Уорреном, позволяют получить количественные характеристики структурного состояния таких объектов. Тем не менее, во всех случаях при решении данной задачи требуется грамотный с точки зрения кристаллохимических ограничений подход. Кроме того, поскольку картина рассеяния изотропным объектом не зависит от способа установки образца на дифрактометре, то для получения трехмерной конфигурации расположения атомов в наноразмерных областях необходимо построение компьютерных моделей.

### Литература

1. Алёшина Л. А., Визнер Е. Ю., Никитина Е. А. Влияние обрыва кривых распределения интенсивности рассеяния на результаты расчета характеристик ближнего порядка аморфных оксидов алюминия // Кристаллография. 1995. Т. 40, № 5. С. 335–340.
2. Алёшина Л. А., Сидорова О. В., Струневская А. Л. Полнопрофильный анализ рентгенограммы наноразмерного оксида алюминия, полученного гидролизом // Труды Кольского научного центра РАН. Апатиты, 2018. С. 498–502.



3. Алёшина Л. А., Фофанов А. Д. Рентгено-структурный анализ аморфных материалов. Петрозаводск: ПетрГУ, 1987. 88 с.
4. Крушинская Л. А., Стельмах Я. А. Структура и некоторые свойства толстых конденсатов оксида алюминия, получаемых электронно-лучевым испарением и осаждением паровой фазы в вакууме // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2010. Т. 8, № 4. С. 1003–1014.
5. Никитина Е. А. Рентгенографические исследования структуры аморфных окислов алюминия: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 1994.
6. Уланов И. М. Отчет о научно-исследовательской работе по договору № 1017 (второй этап) / Институт теплофизики им. С. С. Кута-таладзе Сибирского отделения РАН. Новосибирск, 2010.
7. Buchanan D. R., Harris P. M. Neutron and X-ray Diffraction Investigation of Aluminum Chloride Hexahydrate // *Acta Cryst.* 1968. B24. P. 954–960.
8. Hellenbrandt M. The Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) Present and Future // *Crystallography Reviews*. 2014.
9. Kirfel A., Eichhorn K. Accurate structure analysis with synchrotron radiation. The electron density in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{O}$  // *Acta Crystallogr.* 1990. A46. P. 271–284.
10. Macrae C. F., Edgington P. R., McCabe P., Pidcock E., Shields G. P., Taylor R., Towler M., Van de Streek J. Mercury: visualization and analysis of crystal structures // *J. Appl. Cryst.* 2006. V. 39. P. 453–457.
11. Macrae C. F., Bruno I. J., Chisholm J. A., Edgington P. R., McCabe P., Pidcock E., Rodriguez-Monge L., Taylor R., Van de Streek J., Wood P. A. Mercury CSD 2.0 – New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures // *Appl. Cryst.* 2008. V. 41. P. 466–470.
12. Pakharukova V. P., Yatsenko D. A., Gerasimov E. Yu., Shalygin A. S., Martyanov O. N., Tsybulya S. V.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : Simulation of whole X-ray powder diffraction pattern // *Journal of Solid State Chemistry*. 2017. V. 246. P. 284–292.
13. Peterson R. C., Lager G. A., Hitterman R. L. A time-of-flight powder diffraction study of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  at temperatures up to 1273 K, American Mineralogist. 1991. V. 76. P. 1455–1458.
14. Samain L., Jaworski A., Edén M., Ladd D. M., Seo D.-K., Garcia-Garcia F. J., Häussermann U. Structural analysis of highly porous  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  // *Journal of Solid State Chemistry*. 2014. V. 217. P. 1–8.
15. Souza Santosa P., Souza Santos H., Toledo S. P. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies // *Materials Research*. 2000. V. 3, No 4. P. 104–114.
16. Tsybulya S. V., Kryukova G. N. Nanocrystalline transition aluminas: Nanostructure and features of X-ray powder diffraction patterns of low-temperature  $\text{Al}_2\text{O}_3$  polymorphs // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 77. P. 024112-1–024112-13.
17. Zhou R.-S., Snyder R. L. Structures and Transformation Mechanisms of the  $\eta$ ,  $\gamma$  and  $\theta$  Transition Aluminas // *Acta Cryst.* 1991. B47. P. 617–630.

# ПОЛНОПРОФИЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕНТГЕНОГРАММ МИНЕРАЛОВ НА ПРИМЕРЕ МАЛАХИТА И ПСЕВДОМАЛАХИТА

Л. А. Алёшина<sup>1</sup>, Т. Ю. Товпенец<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Петрозаводский госуниверситет, alkft@mail.ru*

<sup>2</sup> *Институт геологии КарНЦ РАН*

*Исследования монолитного образца малахита показали, что ось преимущественной ориентировки кристаллитов, имеющих волокнистую или игольчатую форму, имеет индексы  $[10\bar{7}]$  и составляет с осью  $Z$  угол порядка трех градусов. Периоды элементарной ячейки равны  $a = 9.503(4)$ ,  $b = 11.971(5)$ ,  $c = 3.242(4)\text{Å}$ , угол моноклинности  $\beta = 98.71(4)$ .*

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** малахит, рентгеноструктурный анализ, метод Ритвельда, одноосная текстура.

## Введение

Малахит – это основной карбонат меди  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ . Химический состав выращенного малахита и природного малахита различных месторождений отличается по количеству и типу примесей [Шуйский, 2015].

История выращивания малахита начинается с 1799 г., когда Прустом был получен порошковый образец [Шуйский, 2015]. Первые образцы плотного малахита, который практически не отличался от природного, были выращены в НИИЗК Ленинградского государственного университета в начале 1970-х гг., а первое сообщение об успешной разработке промышленной технологии появилось в 1982 г. [Шуйский, 2015]. Выращиваемый в настоящее время малахит по физическим и химическим свойствам не отличается от природного.

Первая работа по определению размеров элементарной ячейки малахита, как отмечают Ramsdell [Ramsdell, Wolfe, 1950] и Wells [Wells, 1951], была выполнена в 1938 г. Брасером и Туссенем, которые установили, что элементарная ячейка моноклинная, однако значение угла моноклинности вызывало у них сомнение. Проблема была решена Уэллсом [Wells, 1951]. В камере Вайсенберга в излучении  $\text{CuK}_\alpha$  исследовался монокристалл малахита неизвестного происхождения. Была установлена пространственная группа симметрии

( $P2_1/a$ ) и определены координаты атомов. Кратность позиций всех атомов 4 е, т. е. на элементарную ячейку приходится 4 формульных единицы  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ .

В работе [Süsse, 1967] исследовался кристалл малахита сферической формы радиусом  $0.005(5)$  см. Съемка производилась в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Использование в эксперименте кристаллов сферической формы позволило не вводить поправку на поглощение. Были рассчитаны кристаллографические характеристики, координаты атомов и изотропный тепловой фактор. Уточнение структуры проводилось путем построения двумерных разностных рядов Фурье с окончательными расчетами методом наименьших квадратов на основе тройных разностных рядов Фурье. Такой подход позволил определить положения атомов водорода в решетке.

Монокристалл малахита эллипсоидальной формы (короткая ось перпендикулярна плоскостям (201)) объемом  $0.3\text{ мм}^3$  исследовался в работе [Zigan et al., 1977]. Интегральные интенсивности 800 отражений были зарегистрированы с помощью четырехкружного дифрактометра D8, установленного на реакторе с высоким потоком нейтронов. Монохроматор – отражение (200) меди, длина волны нейтронов  $1.096\text{Å}$ . Определены не только положения атомов водорода в структуре, но и компоненты тензора тепловых колебаний. Авторы

[Zigan et al., 1977] отмечают, что амплитуды тепловых колебаний максимальны в направлении нормали к плоскостям (201), связь между которыми относительно слабая.

Все указанные выше работы выполнены на монокристаллах. Причина различия значений периодов решетки (табл. 1) и координат атомов (табл. 2), полученных в работах разных авторов, может быть связана как с тем,

что исследованные минералы были из разных месторождений и могли, согласно данным, приведенным в работе [Шуйский, 2015], иметь разный комплект примесей, так и со сложностями первых экспериментальных исследований. Наиболее высокими по точности и информативности являются результаты нейтронографического эксперимента [Zigan et al., 1977].

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики малахита. Пространственная группа  $P2_1/a$

Ссылка	[Wells, 1951]	[Süsse, 1967]	[Zigan et al., 1977]	[Behrens, Girgsdies, 2010]	Данная работа
a, Å	9.48	9.492	9.502	9.4938	9.503(4)
b, Å	12.03	11.998	11.974	11.9086	11.971(5)
c, Å	3.21	3.220	3.240	3.2457	3.242(4)
$\alpha$ , °	90	90	90	90	90
$\beta$ , °	98	98.25	98.75	98.684	98.71(4)
$\gamma$ , °	90	90	90	90	90
V, Å	362.52	364.12	364.35	362.74	364.35
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	4.24	4.07	4.03	4.25	4.03
МИНКРИСТ		2727	2728		
ICSD	30609	15384	100150	260811	

**Таблица 2.** Значения исходных и уточненных координат атомов малахита

Ссылка	[Behrens, Girgsdies, 2010], ic sd260811			[Süsse, 1967], ic sd15384		
Атом	x	y	z	x	y	z
Cu1	0.4959(5)	0.2878(3)	0.8978(14)	0.49807(18)	0.28787(14)	0.89313(53)
Cu2	0.2299(4)	0.3923(3)	0.3914(19)	0.23229(17)	0.39321(14)	0.38832(54)
O1	0.1233(15)	0.1240(13)	0.3367(54)	0.13123(85)	0.13627(67)	0.3381(27)
O2	0.326(2)	0.2348(11)	0.4509(66)	0.33267(85)	0.23506(66)	0.4446(27)
O3	0.3495(14)	0.0552(13)	0.6406(65)	0.33414(86)	0.05557(69)	0.6289(27)
O4	0.0924(11)	0.3534(13)	0.9789(79)	0.09400(83)	0.35169(65)	0.9160(26)
O5	0.3741(14)	0.4281(9)	0.8493(67)	0.37653(81)	0.41610(66)	0.8649(25)
C1	0.2641(24)	0.1303(27)	0.5007(82)	0.2666(12)	0.14042(95)	0.4710(39)
H1				0.02(1)	0.38(1)	0.71(5)
H2				0.41(1)	0.50(1)	0.86(5)
	[Zigan et al., 1977], ic sd100150			Данная работа		
Cu1	0.49814(6)	0.28793(5)	0.8925(2)	0.49801(4)	0.28679(4)	0.8931(2)
Cu2	0.23242(6)	0.39331(5)	0.3880(2)	0.23152(3)	0.40210(6)	0.3897(2)
O1	0.13150(9)	0.13646(7)	0.3417(3)	0.13270(8)	0.13681(7)	0.3452(3)
O2	0.33325(8)	0.23591(7)	0.4500(3)	0.33514(9)	0.23672(9)	0.4467(3)
O3	0.33412(9)	0.05622(7)	0.6308(3)	0.33408(7)	0.05467(7)	0.6306(4)
O4	0.09403(10)	0.35155(7)	0.9191(3)	0.09354(8)	0.35202(9)	0.9204(4)
O5	0.37725(9)	0.41615(8)	0.8598(3)	0.37702(7)	0.41376(6)	0.8591(2)
C	0.26622(7)	0.14075(6)	0.4727(2)	0.26625(7)	0.14133(3)	0.4734(1)
H1	0.0167(2)	0.4048(1)	0.8444(5)	0.0165(1)	0.4047(1)	0.8440(6)
H2	0.4105(2)	0.4918(2)	0.8296(6)	0.4112(2)	0.4919(1)	0.8293(5)

В поздних работах, выполненных на порошках, наибольшее внимание уделяется изменениям мотива расположения координационных многогранников в пространстве, возникающих в процессах замещения меди Cu на цинк Zn и углерода C на S с образованием розазита  $\text{CuZn}[\text{CO}_3](\text{OH})_2$  и брошантита  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6[\text{SO}_4]$  соответственно [Behrens, Girgsdies, 2010; Girgsdies, Behrens, 2012].

Основной мотив структуры малахита – зигзагообразные цепочки из многогран-

ников  $\text{Cu}(\text{O},\text{OH})_6$  и треугольников  $[\text{CO}_3]$ . В кристаллической структуре малахита добавочные анионы  $(\text{OH})^{1-}$  связаны с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , которые окружены в одной плоскости двумя ионами  $(\text{OH})^{1-}$  и двумя  $\text{O}^{2+}$ , принадлежащими карбонат-аниону  $(\text{CO}_3)^{2-}$  [Behrens, Girgsdies, 2010]. С химической точки зрения с атомом водорода должен быть связан атом кислорода, который не входит в группу карбонат иона [Girgsdies, Behrens, 2012] (рис. 1).

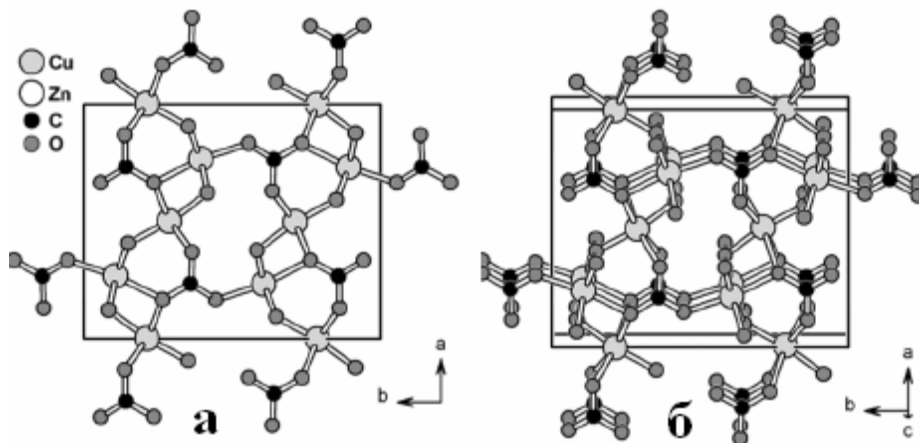


Рис. 1. а – проекция элементарной ячейки малахита на плоскость  $ab$ ; б – цепочки структурных единиц в направлении  $[001]$  [Behrens, Girgsdies, 2010]

Следует отметить, что исследования, выполненные на монокристаллических образцах, ограничиваются качественным анализом рентгенограмм. Основная причина – возникновение преимущественной ориентации кристаллитов (текстуры), в результате чего наблюдается перераспределение интенсивности отражений на рентгенограмме. Как следствие, определение характеристик атомной структуры резко усложняется, а в ряде случаев становится невозможным.

Целью данной работы было уточнение структурных характеристик монокристаллического малахита, использованного в ювелирном изделии.

#### Методика эксперимента и обработки экспериментальных данных

По классификации, приведенной в работе [Шуйский, 2015], исследуемый образец относится к классу выращенных малахитов  $mv3$  (рис. 2). Рентгенограммы регистрировались на дифрактометре ДРОН-6. Излучение  $\text{FeK}_\alpha$  с монохроматором из пиролитического графита в первичных лучах. Качественный фазовый анализ проводился, опираясь на базу эталонных

рентгенограмм и ряд общеизвестных критериев достоверности. Кроме того, в настоящее время созданы базы данных, в которых приводятся характеристики химических соединений, позволяющие рассчитать их теоретические рентгенограммы. Некоторые из них позволяют извлечь информацию в виде cif-файлов. Наиболее удобны в этом плане базы данных ICSD для неорганических и кембриджская база CSD для органических соединений. Как правило, целый ряд факторов, влияющих на дифракционную картину, не обеспечивает однозначного совпадения рентгенограмм образца и эталона. Наиболее важные из них: различное содержание примесей в образце и эталонах, наличие разных типов текстуры в образцах, различие в параметрических значениях координат базисных атомов. Уточнение этих параметров затем проводится методом полнопрофильного анализа рентгенограммы с использованием в качестве входных данных информации о структурных характеристиках фаз, выбранных в процессе качественного фазового анализа.

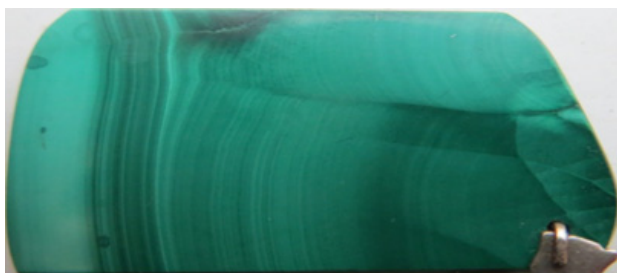


Рис. 2. Исследованный образец малахита

Метод полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов широко применяется в современных исследованиях структурного состояния материалов, как для проведения полук количественного фазового анализа, так и для уточнения кристаллографических характеристик (периоды и углы элементарной ячейки), координат базисных атомов, тепловых параметров и заселенности позиций. Метод основан на минимизации функционала вида:

$$\Phi = \sum_i^N w(i) [I_{exp}(i) - I(i)]^2,$$

представляющего собой сумму квадратов разности экспериментальной  $I_{exp}$  и теоретически рассчитанной  $I(i)$  интенсивности в каждой точке профиля рентгенограммы. В общем случае метод требует корректно выполненного эксперимента и знания элементного состава исследуемого материала. В работе использовалась программа Rietveld программного комплекса PdWin. Профили отражений на рентгенограмме аппроксимировались функцией Псевдо-Войгта, коэффициент которой, опре-

деляющий соотношение между функциями Гаусса и Лоренца, является уточняемым параметром. На каждом этапе уточнения проводится расчет факторов недоверности по стандартным формулам метода Ритвельда.

### Результаты эксперимента, обсуждение результатов

Качественный фазовый анализ, выполненный путем сравнения рентгенограммы исследуемого образца с рентгенограммами, теоретически рассчитанными по cif-файлам, приведенным в базе данных ICSD [Wells, 1951, icstd30609; Süssse, 1967, icstd15384; Zigan et al., 1977, icstd100150; Behrens, Girsdies, 2010, icstd260811] (таблицы 1–3), показал, что имеет место значительное расхождение в распределении интенсивностей, качественно совпадающее для всех исходных структурных данных, имеющихся в указанных выше cif-файлах. В результате уточнения следующих профильных характеристик: коэффициентов полинома фона, фактора функции Псевдо-Войгта, параметров ширины отражений, периодов и угла элементарной ячейки, факторы недоверности: весовой профильный  $Rwp(\%) = 33.73$ , профильный  $Rp(\%) = 27.18$ , ожидаемый  $Re(\%) = 6.05$ , критерий  $GofF = 5.57$ , были минимальны для данных, полученных нейтронографически в работе [Zigan et al., 1977]. Соответствующая картина рассеяния приведена на рис. 3.

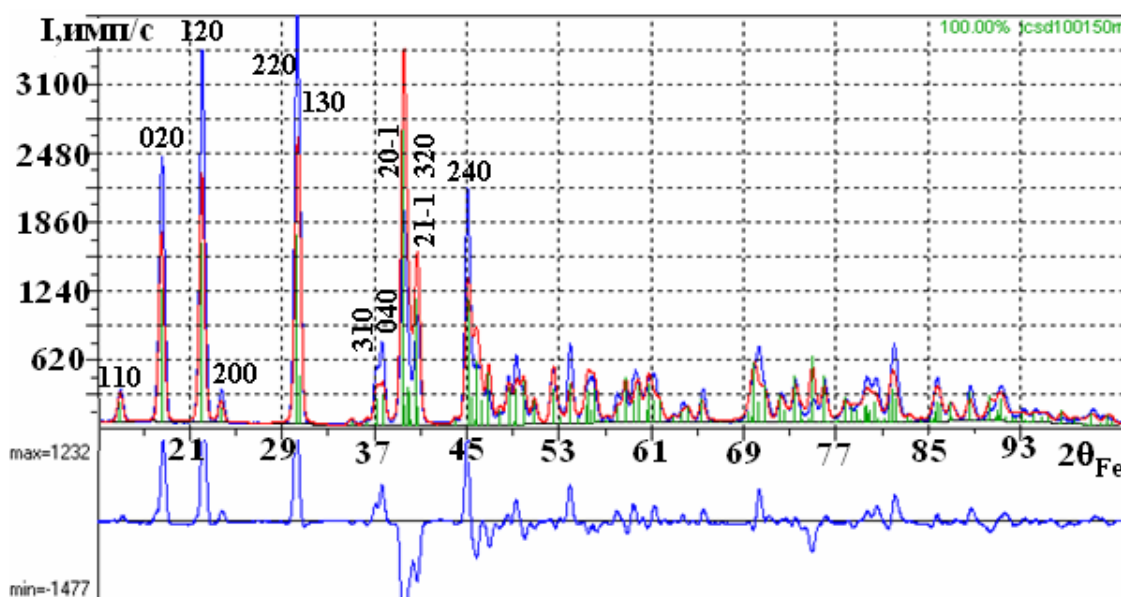


Рис. 3. Результат уточнения профильных параметров: — эксперимент; — расчет. Указаны индексы отражений. Внизу — разностная кривая

Известно [Петров и др., 1980], что кристаллики синтетического и природного малахита могут иметь пирамидальную, волокнистую, игольчатую и сферолитную форму. В программе Rietveld учитывается одноосная текстура Марча-Долласа. Индексы оси тексту-

ры выбирались на основе анализа распределения интенсивности линий на рентгенограмме, и резкое уменьшение факторов недоверности было достигнуто при значениях 107:  $R_{wp}(\%) = 13.89$ ,  $R_p(\%) = 11.41$ ,  $R_e(\%) = 6.06$ ,  $GofF = 2.29$  (рис. 4).

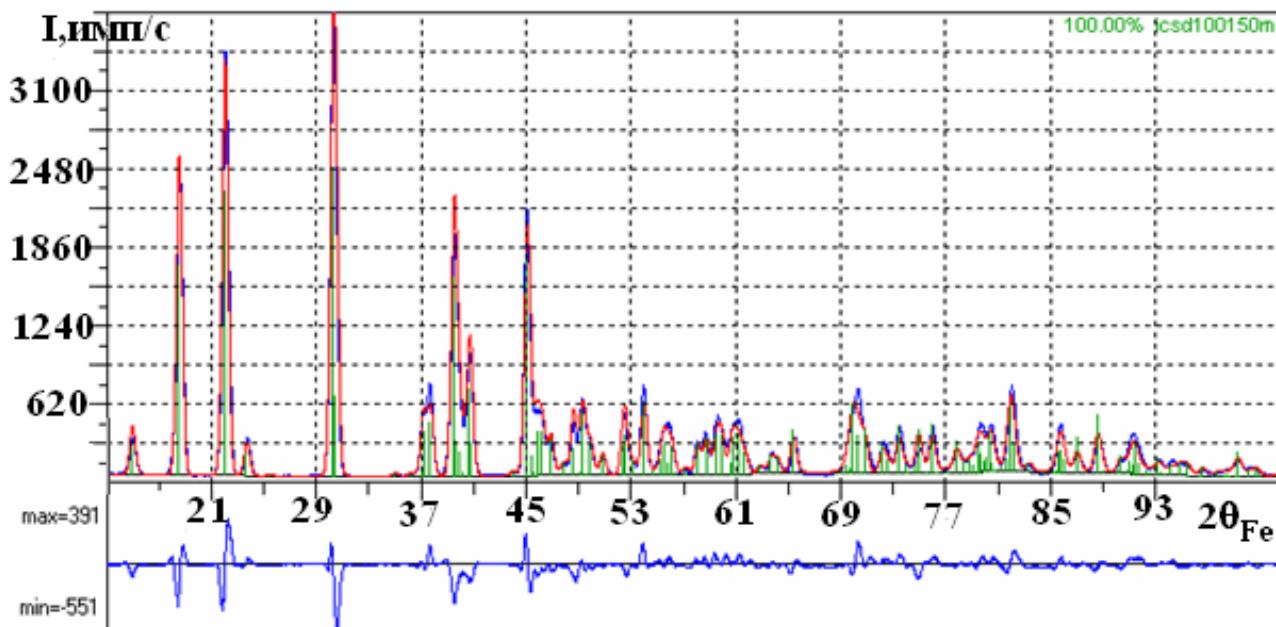


Рис. 4. Результат уточнения профильных параметров и параметра осевой текстуры: — эксперимент; — расчет. Внизу — разностная кривая

Текстурный параметр  $T = 3$ , т. е. больше единицы, что свидетельствует об игольчатой или волокнистой форме кристаллитов малахита. Направление  $[10^{-7}]$  составляет угол  $2.7^\circ$  с осью  $Z$  и  $34.2^\circ$  с плоскостями семейства  $\{201\}$ .

Полученный результат согласуется с данными других исследователей [Глазов, Филатова, 2008]. Авторы изучили ориентировки осей кристаллитов природного малахита (из коллекции Горного музея СПГИ (ТУ)). Были получены и проанализированы рентгенограммы порошка, плоского среза агрегата, состоящего из большого количества сферолитов, и отдельной наиболее крупной почки, срезанной параллельно волокнам. Авторы установили, что в основном кристаллиты в порошке и на плоском срезе агрегата ориентированы так, что большинство их вытянуто в плоскости  $(010)$  в направлении,

близком к оси  $Z$  и составляющим большой угол с плоскостями  $\{201\}$ . На окончательном этапе были уточнены координаты и тепловые параметры атомов, в результате чего факторы недоверности достигли значений  $R_{wp}(\%) = 10.03$ ,  $R_p(\%) = 7.45$ ,  $R_e(\%) = 4.43$ ,  $GofF = 1.75$ . Графический результат уточнения представлен на рис. 5.

Уточненные значения кристаллографических характеристик, координат атомов и компонент тензора тепловых колебаний в сравнении с литературными данными представлены в таблицах 1–3.

Рассчитанные по уточненным значениям координат атомов и периодов элементарной ячейки кратчайшие межатомные расстояния в структуре малахита (табл. 4) не выходят за пределы кристаллохимически допустимых значений.

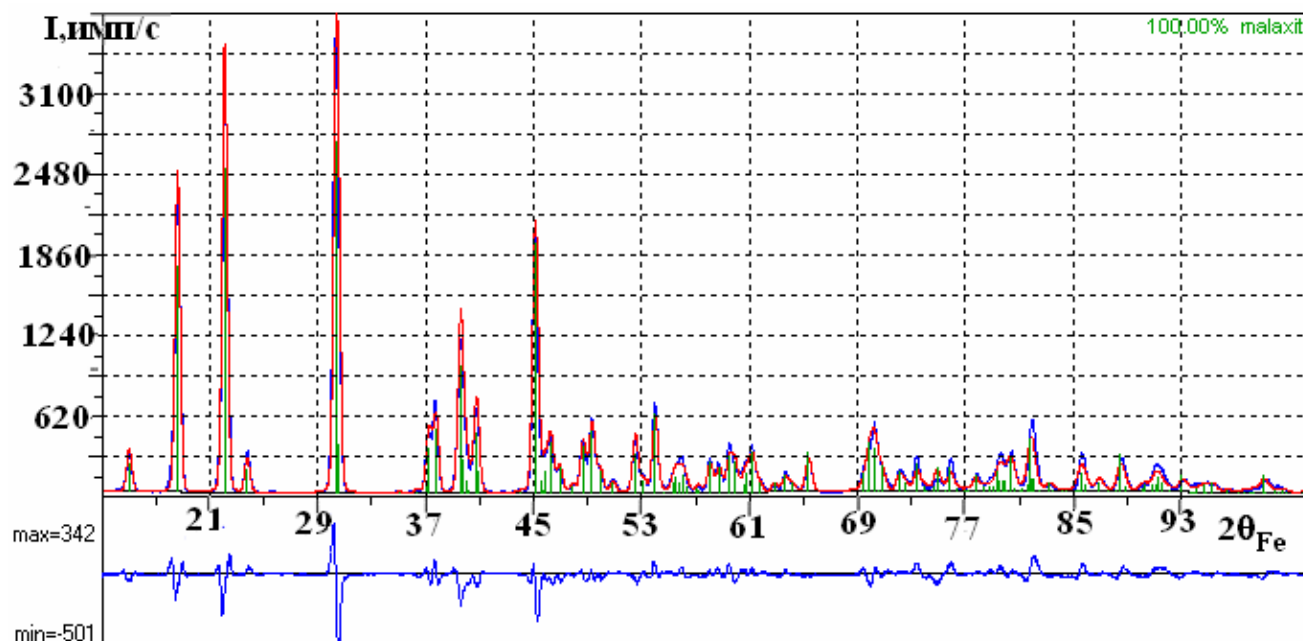


Рис. 5. Экспериментальная рентгенограмма — в сравнении с теоретической —, рассчитанной после уточнения профильных параметров рентгенограммы и структурных характеристик малахита

Таблица 3. Значения исходных и уточненных компонент тензора тепловых смещений  $U_{ij}$  ( $\text{\AA}^2$ )

Атом	[Zigan et al., 1977], icsd100150					
	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0.0065(4)	0.0068(4)	0.0105(4)	0.0013(2)	-0.0019(2)	-0.0005(2)
Cu2	0.0068(3)	0.0066(4)	0.0094(4)	0.0005(2)	-0.0023(2)	-0.0012(2)
O1	0.0073(4)	0.0091(4)	0.0168(5)	-0.0008(3)	-0.0031(3)	0.0021(3)
O2	0.0081(4)	0.0065(4)	0.0145(5)	-0.0013(3)	-0.0021(3)	0.0005(3)
O3	0.0088(4)	0.0071(4)	0.0176(5)	-0.0005(3)	-0.0035(3)	0.0017(3)
O4	0.0070(4)	0.0066(5)	0.0122(5)	-0.0013(4)	-0.0025(3)	-0.0007(3)
O5	0.0077(4)	0.0064(5)	0.0137(5)	0.0008(4)	-0.0029(3)	0.0011(3)
C1	0.0062(4)	0.0060(5)	0.0089(4)	-0.0009(3)	-0.0012(3)	-0.0005(3)
H1	0.0198(10)	0.0196(11)	0.0305(11)	0.0057(7)	-0.0014(7)	-0.0003(7)
H2	0.0288(10)	0.0140(13)	0.0388(11)	-0.0059(7)	-0.0016(7)	-0.0001(7)
Данная работа						
Атом	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Cu1	0.0086(3)	0.0058(5)	-0.0102(3)	0.0013(4)	-0.0023(2)	-0.0011(2)
Cu2	0.0054(4)	0.0045(4)	0.0085(3)	0.0024(4)	-0.0017(2)	-0.0007(2)
O1	0.0072(4)	0.0084(4)	0.0201(5)	-0.0004(2)	-0.0009(4)	0.0019(4)
O2	0.0016(4)	0.0046(4)	0.0157(5)	-0.0021(2)	-0.0037(4)	0.0013(4)
O3	0.0079(3)	0.0067(5)	0.0132(5)	0.0023(2)	-0.0025(4)	-0.0006(4)
O4	0.0086(3)	0.0087(5)	-0.0132(5)	0.0006(5)	0.0025(3)	0.0006(3)
O5	0.0043(3)	0.0051(5)	0.0138(5)	0.0008(5)	-0.0028(3)	0.0013(3)
C1	0.0065(3)	0.0066(5)	0.0136(4)	-0.0064(4)	-0.0014(2)	-0.0011(3)
H1	0.0176(11)	0.0189(10)	0.0298(11)	0.0048(7)	-0.0037(8)	-0.0001(8)
H2	0.0197(11)	0.0164(9)	0.0342(13)	-0.0053(7)	-0.0012(7)	-0.0002(8)

**Таблица 4.** Исходные и уточненные межатомные расстояния - r, (Å)

Но- мер	Литературные данные			Уточненные		
	At1	At2	r, (Å)	At1	At2	r, (Å)
1	Cu1	O5	1.9116(2)	Cu1	O5	1.9324(1)
2	Cu1	O2	2.0548(2)	Cu1	O2	2.0641(2)
3	Cu1	O4	1.8974(1)	Cu1	O4	1.9012(2)
4	Cu1	O1	2.5098(2)	Cu1	O1	2.4986(3)
5	Cu1	O1	1.9958(3)	Cu1	O1	1.8945(4)
6	Cu1	O2	2.6409(2)	Cu1	O2	2.6347(2)
7	Cu2	O4	2.3729(1)	Cu2	O4	2.3572(2)
8	Cu2	O5	1.9143(4)	Cu2	O5	1.9204(1)
9	Cu2	O2	2.1162(2)	Cu2	O2	2.1214(1)
10	Cu2	O4	1.9187(1)	Cu2	O4	1.9315(1)
11	Cu2	O5	2.3691(1)	Cu2	O5	2.3587(3)
12	Cu2	O3	2.0473(2)	Cu2	O3	2.0454(4)
13	O4	H1	0.9753(2)	O4	H1	0.9803(3)
14	O5	H2	0.9688(3)	O5	H2	0.9613(3)
15	C	O1	1.2867(4)	C	O1	1.3012(2)
16	C	O2	1.3080(1)	C	O2	1.3188(2)
17	C	O3	1.2656(1)	C	O3	1.2637(1)

### Заключение

Таким образом, исследованный монолитный образец малахита относится к моноклинной сингонии. Пространственная группа  $P2_1/a$ .

Значения периодов элементарной ячейки и угла моноклинности согласуются с литературными данными. Кристаллиты одноосные. Направление оси текстуры [107].

### Литература

1. Глазов А. И., Филатова М. Н. Исследование текстурированности сферолитовых агрегатов малахита // Тез. докл. Междунар. науч. конф. «Федоровская сессия 2008». СПб., 2008. С. 163–165.
2. Петров Т. Г., Мошкин С. В., Жоголева В. Ю. Сравнительное изучение морфологических и физико-химических характеристик синтетического и природного малахита // Труды ленинградского общества естествоиспытателей. 1980. Т. 79. Вып. 2. С. 142–151.
3. Сумин Н. Г., Лашева Н. К. К вопросу о фосфатах меди из Меднорудянка на Урале // Труды Минералогического музея. 1952. В. 4. С. 86–101.
4. Шуйский А. В. Экспериментальная минералогия и генезис выращиваемого малахита: Дис. ... канд. геол.-минер. наук. СПб., 2015.
5. Behrens M., Girgsdies F. Structural effects of Cu/Zn substitution in the malachite – rosalite system // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. 2010. V. 6. P. 919–927.
6. Girgsdies F., Behrens M. On the structural relations of malachite. II. The brochantite MDO polytypes // Acta Cryst. 2012. B 68. P. 571–577.
7. Ramsdell L. S., Wolfe C. W. The unit cell of malachite // Am. Mineralogist. 1950. V. 35, No. 1–2. P. 119–121.
8. Süsse P. Verfeinerung der kristallstruktur des malachits // Acta Cryst. 1967. V. 22. P. 146–151.
9. Wells A. F. Malachite: Re-examination of crystal structure // Acta Cryst. 1951. V. 4. P. 200–203.
10. Zigan F., Joswig W., Schuster H. U., Mason S. A. Verfeinerung der Struktur von Malachit,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , durch Neutronenbeugung // Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie. 1977. V. 145. P. 412–426.



# РЕШЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО ПОРОШКОВЫМ РЕНТГЕНОГРАММАМ

Т. А. Екимова

*Петрозаводский госуниверситет, dery77@mail.ru*

*В работе описана методика решения структуры по порошковым дифракционным данным. Представлены результаты применения методики к решению структуры двух соединений: 4-нитроанилина и молекулярного комплекса динитрата уранила с N-оксидом метоксистирилпиридина. Показано, что структуру 4-нитроанилина можно описать в моноклинной сингонии, в пр. гр.  $P2_1/n$ , с периодами и углами ячейки:  $a = 12.336(3)$ ,  $b = 6.070(2)$ ,  $c = 14.854(3)$  Å,  $\beta = 35.3(3)^\circ$ , число молекул на элементарную ячейку  $Z = 4$ . Показано, что заявленный по результатам синтеза молекулярный комплекс с динитратом уранила не образовался, а исследуемое соединение представляет собой отдельные фрагменты N-оксида метоксистирилпиридина и динитрата уранила в соотношении 4 : 1. Данное соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр.гр.  $P2_1/m$ , периоды и углы элементарной ячейки:  $a = 17.973(8)$ ,  $b = 24.943(7)$ ,  $c = 5.096(3)$  Å,  $\beta = 93.48(3)^\circ$ .*

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** решение структуры, атомно-кристаллическое строение, порошковый рентгеноструктурный анализ.

## Введение

В настоящее время дифракционные методы широко применяются при решении множества прикладных задач не только в физике твердого тела и материаловедении, но и в химии, геологии, биологии и других науках [Илюшин, 2013]. Подавляющее большинство веществ существуют в природе в поликристаллической форме и состоят из множества мелких кристаллитов, из которых трудно или практически невозможно выделить монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного эксперимента.

Методы порошкового рентгеноструктурного анализа позволяют решить целый ряд задач: провести качественный и количественный фазовый анализ; определить параметры элементарной ячейки соединения; определить пространственную группу симметрии; определить степень кристалличности; расшифровать кристаллическую структуру.

Целью данной работы является решение структуры 4-нитроанилина и молекулярного комплекса (м.к.) динитрата уранила с N-оксидом метоксистирилпиридина.

Под решением кристаллической структуры понимают определение кристаллографиче-

ских характеристик соединения (параметров решетки и пространственной группы симметрии), а также координат атомов и параметров их тепловых колебаний. Данная задача может быть решена как в отношении материалов с известной структурой, так и впервые синтезированных соединений.

Процесс решения структуры по данным порошковой дифракции можно разбить на несколько этапов [Чернышев, 2001]:

1. Получение образца и подготовка его к измерениям;
2. Определение параметров элементарной ячейки и пространственной группы;
3. Разложение порошкограммы на сумму интегральных интенсивностей;
4. Построение моделей и поиск структурного мотива;
5. Полная расшифровка структуры;
6. Уточнение структуры методом Ритвельда.

Тем не менее, нельзя рассматривать процесс решения структуры как прямолинейное движение от первого этапа к последнему. Этот процесс гораздо более сложен и может содержать в себе большое количество внутренних циклов, когда по итогам

очередного этапа происходит не переход к следующему этапу, а возврат к предыдущему.

В настоящее время для каждого этапа разработано программное обеспечение. Наиболее популярные программные продукты, используемые на разных этапах расшифровки структуры, приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Программное обеспечение, используемое на разных этапах расшифровки структуры

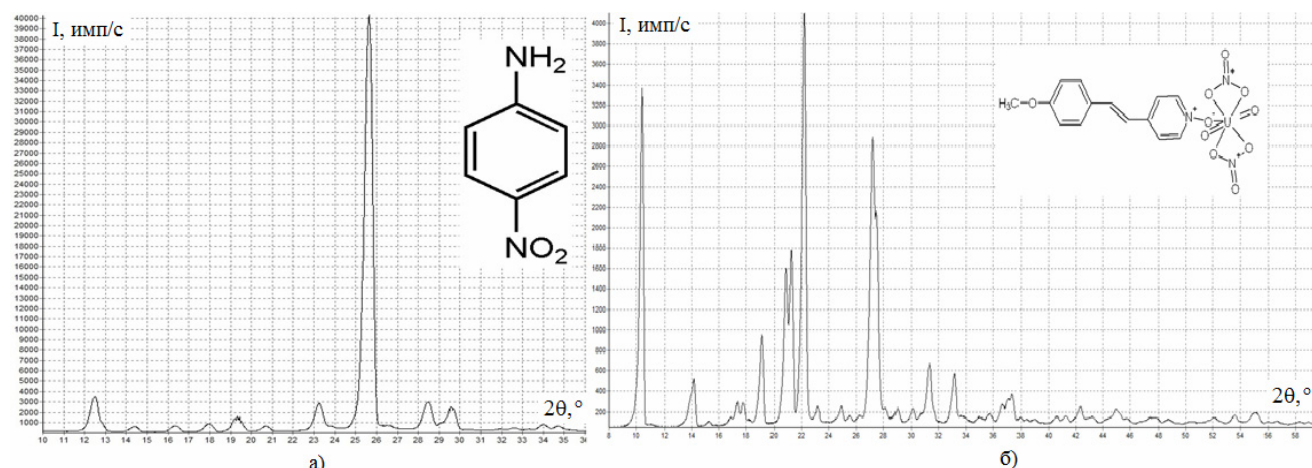
Этап решения структуры	Программное обеспечение
Индексирование	DICVOL, TREOR90, ITO, McMaille
Построение моделей	ChemSketch, Hyperchem, Avagadro
Поиск структурного мотива	DASH, FOX, FullProf, MRIA
Метод Ритвельда	DASH, FullProf, FOX, MRIA

## Методы и объекты исследования

Рассматриваемые в данной работе соединения синтезированы в виде порошков в лаборатории биологически активных природных и синтетических органических соединений института высоких биомедицинских технологий ПетрГУ. Дифракционные картины в геометрии на отражение были получены на автоматизированном дифрактометре ДРОН 6 в медном монохроматизированном излучении в интервале углов от 5° до 80°, шаг сканирования по углу 2θ составил 0.02°, время экспозиции в каждой точке – 10 сек.

## Результаты

На рис. 1 приведены рентгенограммы исследуемых соединений и их структурные формулы. Следует отметить, что рентгенограммы имеют вид, характерный для органических соединений: наиболее сильные линии находятся в области углов 2θ до 30–35°.



**Рис. 1.** Фрагменты рентгенограмм и структурные формулы: а – 4-нитроанилина; б – молекулярного комплекса динитрата уранила с N-оксидом метоксистирилпиридина

В кембриджской базе структурных данных (Cambridge structural database) была найдена информация о нескольких струк-

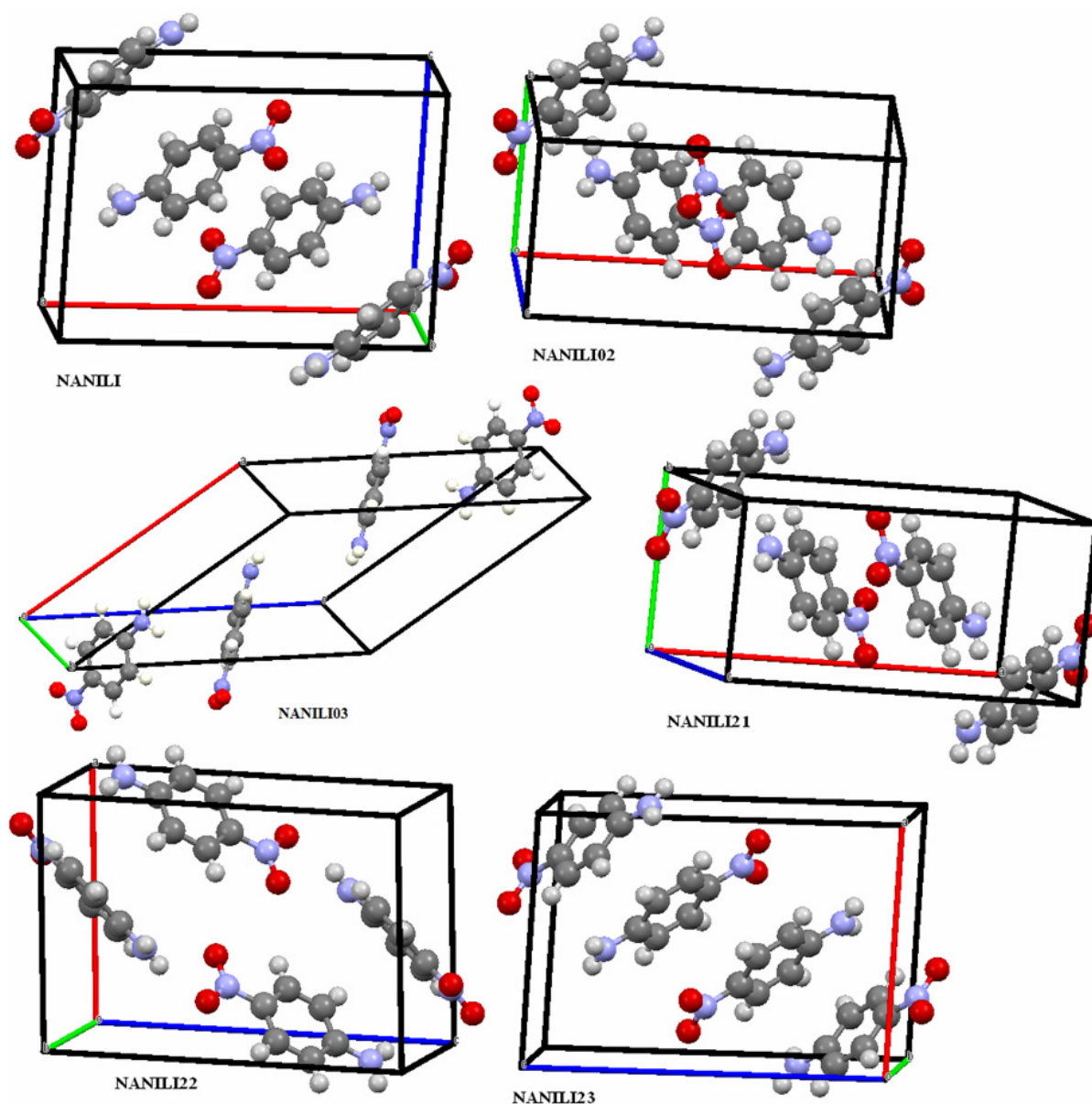
турах 4-нитроанилина, кристаллографические характеристики которых приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Кристаллографические характеристики полиморфных модификаций 4-нитроанилина

Полиморфн. модификация	a, Å	b, Å	c, Å	α, °	β, °	γ, °	V, Å <sup>3</sup>	Пр. группа
NANILI02	12.122(2)	6.0276(9)	8.487(1)	90	92.72	90	619.417	P2 <sub>1</sub> /n
NANILI03	12.336	6.07	14.854	90	35.33	90	643.203	P2 <sub>1</sub> /c
NANILI21	12.337(5)	6.037(2)	8.597(5)	90	91.42(7)	90	640.095	P2 <sub>1</sub> /n
NANILI22	8.6010(1)	6.0430(1)	12.352(2)	90	91.43(3)	90	641.806	P2 <sub>1</sub> /n
NANILI23	8.4895(2)	6.0275(2)	12.1261(3)	90	92.724(2)	90	619.797	P2 <sub>1</sub> /n

Из таблицы следует, что полиморфные модификации 4-нитроанилина кристаллизуются в близких по симметрии пространственных группах, незначительно различаются по кристал-

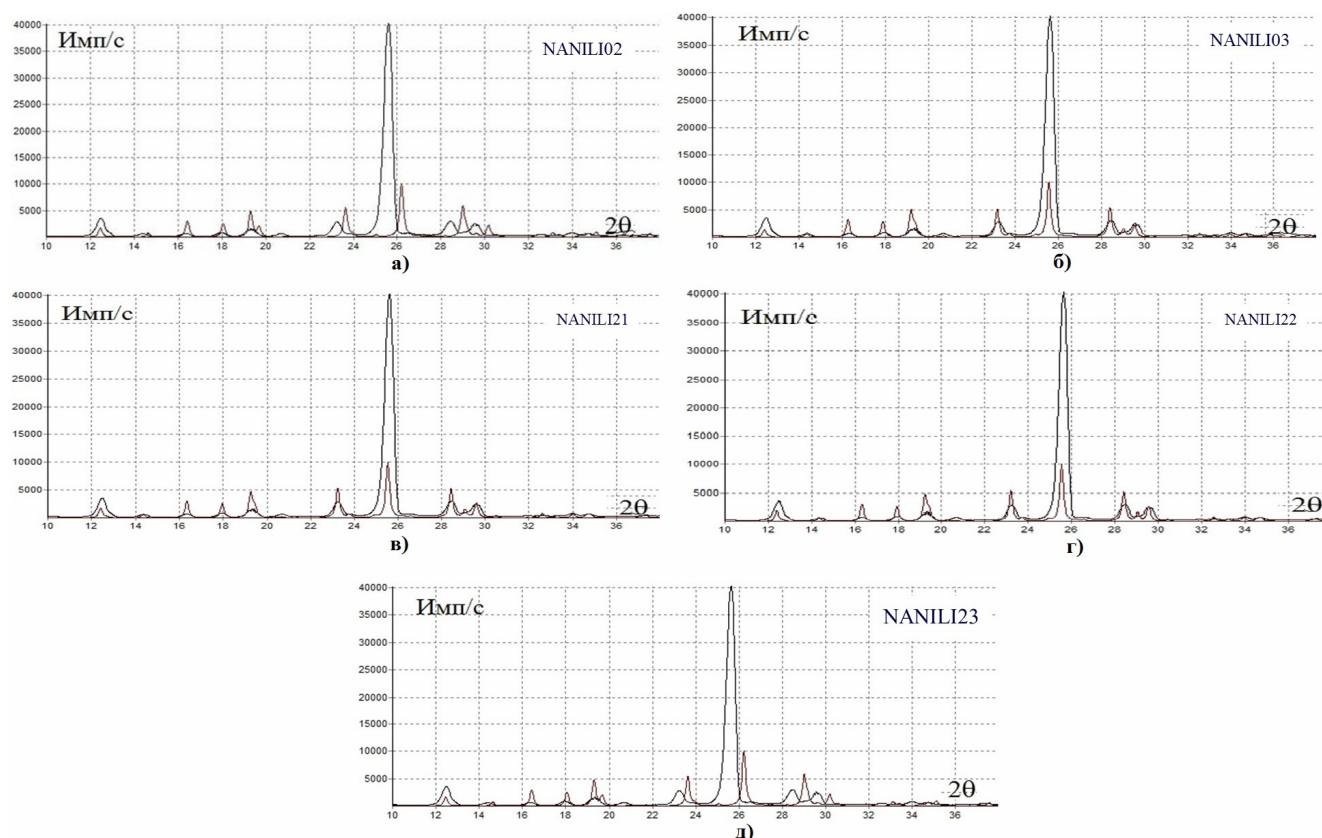
лографическим характеристикам. Несмотря на это, характер упаковки полиморфных модификаций 4-нитроанилина различен (рис. 2), что можно объяснить разными условиями синтеза.



**Рис. 2.** Упаковка молекул полиморфных модификаций 4-нитроанилина

По имеющимся в базе данных координатам для каждой известной полиморфной модификации были рассчитаны теоретические рентгенограммы и выполнено их сравнение с экспериментальной рентгенограммой (рис. 3). Для полиморфных модификаций NANILI02 и NANILI23 положения дифракционных отражений на рассчитанных рентгенограммах не совпадают с положениями дифракционных отражений на рентгенограмме исследуемого соединения (рис. 3, а, д), тогда как

рентгенограммы исследуемого соединения и полиморфных модификаций NANILI03, NANILI21 и NANILI22 качественно совпадают (рис. 3, б, в, г). Данные о кристаллографических характеристиках, координатах и тепловых параметрах колебаний атомов для модификаций NANILI03, NANILI21, NANILI22 были взяты в качестве стартовых для проведения уточнения структурных и профильных характеристик методом Ритвельда.



**Рис. 3.** Сравнение теоретически рассчитанной рентгенограммы для полиморфной модификации (---) с экспериментальной рентгенограммой (—), а – для NANILI02, б – для NANILI03, в – для NANILI21, г – для NANILI22, д – для NANILI23

Уточнение методом Ритвельда проводилось в несколько этапов. На первом этапе уточнялись профильные характеристики рентгенограммы. Структурные параметры соединения были фиксированы. На втором этапе к профильным параметрам добавились координаты атомов и изотропные тепловые факторы. Положение атомов водорода и параметры, описывающие их тепловые колебания, не уточнялись. Достоверность вычислений оценивалась путем расчета общепринятых факторов недоверности (R-факторов) [Чернышев, 2003], значения которых приведены в табл. 3.

Как следует из табл. 3, наименьшие факторы недоверности были достигнуты для полиморфной модификации NANILI03. По уточненным координатам атомов была построена молекула исследуемого соединения и выполнено ее сравнение со структурой полиморфной модификации NANILI03. На рис. 4 представлены различия между исследуемым соединением и модификацией.

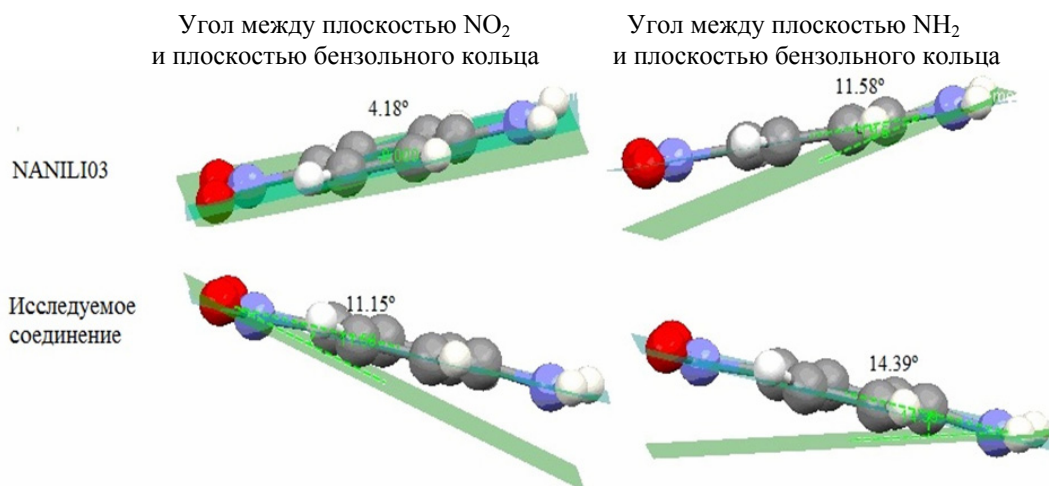
**Таблица 3.** Значения факторов недоверности, полученных в результате уточнения профильных и структурных параметров методом Ритвельда

	NANILI03	NANILI21	NANILI22
Rp, %	4.49	11.71	12.16
Rw, %	3.07	23.54	22.48
Re, %	2.18	2.18	2.18
$\chi^2$	4.3	65.4	59.6

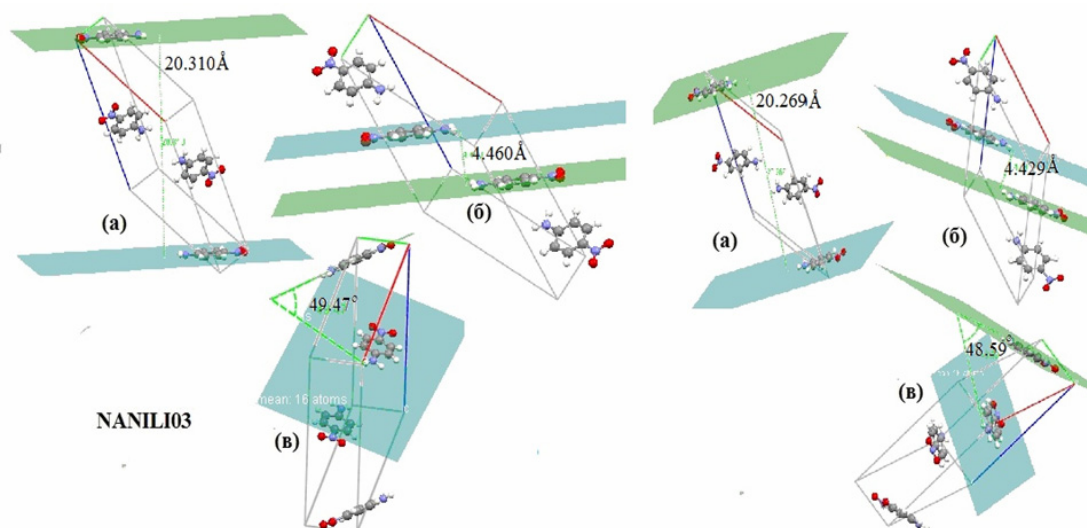
В процессе уточнения изменились углы между плоскостями NO<sub>2</sub>-, NH<sub>2</sub>- групп и плоскостью бензольного кольца. Если в исходном варианте угол между плоскостью NO<sub>2</sub>- группы и плоскостью бензольного кольца составлял 4.18°, то в конечном варианте плоскость NO<sub>2</sub>- группы отклонилась почти на 12°. Такие же изменения коснулись и угла между плоскостью NH<sub>2</sub>- группы и плоскости бензольного кольца, в исследуемом соединении этот угол увеличился на 3° по сравнению с известной полиморфной модификацией (рис. 4).

Такое различие в строении молекул привело и к изменению расстояний между молекулами в кристаллической структуре (рис. 5).





**Рис. 4.** Отклонение плоскости NO<sub>2</sub> и плоскости NH<sub>2</sub> относительно бензольного кольца в исследуемом соединении и полиморфной модификации NANILI03



**Рис. 5.** Упаковка молекул в элементарной ячейке NANILI03 и исследуемого соединения: а – расстояние между крайними молекулами в ячейке; б – расстояние между центральными молекулами в ячейке; в – угол между плоскостями непараллельных молекул в ячейке

При анализе расположения молекул в элементарных ячейках было обнаружено, что расстояния между крайними молекулами и между центральными молекулами в ячейке в исследуемом соединении становятся короче аналогичных расстояний в полиморфной модификации. Также незначительно (на 1°) изменился угол между плоскостями непараллельных молекул в ячейке. При этом характер упаковки остается прежним. Различия в строении и упаковке молекул позволяют утверждать, что исследуемое соединение является новой полиморфной модификацией 4-нитроанилина.

В отличие от 4-нитроанилина, м.к. динитрата уранила с N-оксидом метоксистирилпиридина синтезирован впервые, информации

о строении данного молекулярного комплекса в кристаллографических базах данных нет.

Индицирование порошковой рентгенограммы исследуемого молекулярного комплекса проводилось в программе DICVOL по 20 наиболее сильным дифракционным отражениям. Достоверность результатов оценивалась по факторам достоверности  $M_{20}$  [de Wolff, 1968] и  $F_N$  [Smith, 1979]. Дополнительным критерием правильности индицирования является кратность объема элементарной ячейки целому числу объемов молекулы. Так как на один неводородный атом приходится 15–18 Å<sup>3</sup>, то объем, занимаемый одной молекулой, составляет 420–504 Å<sup>3</sup>. Результаты индицирования представлены в табл. 4.

**Таблица 4.** Результаты индирования рентгенограммы молекулярного комплекса

№	Z	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha$ , °	$\beta$ , °	$\gamma$ , °	V, Å <sup>3</sup>	M <sub>20</sub>	F <sub>N</sub>
1	2	9.304(7)	13.167(3)	8.921(2)	90.82(5)	91.08(5)	107.18(8)	1044	10.3	12
2		9.283(5)	15.908(8)	9.029(1)	124.36(1)	88.31(1)	105.09(2)	1051	10.8	12.1
3		10.526(7)	16.564(7)	9.088(6)	52.69(1)	117.57(7)	119.07(1)	1069	10.6	13
4		9.566(8)	13.341(1)	7.341(1)	80.75(7)	103.22(2)	108.62(7)	833.2	12.5	15.7
5	3	10.397(9)	10.299(7)	14.191(9)	105.29(0)	88.56(1)	120.33(7)	1255	10.2	14.2
6		12.023(8)	13.206(0)	15.998(9)	124.93(6)	69.65(1)	132.72(6)	1526	10.1	11.2
7	4	9.981(8)	13.318(3)	15.225(2)	89.87(7)	73.98(1)	69.99(9)	1819	10.1	13.7
8		14.017(5)	9.989(2)	19.149(8)	84.43(2)	132.42(0)	116.47(1)	1686	10.1	12.7
9		13.108(1)	10.819(4)	17.849(5)	107.49(2)	124.02(5)	106.60(1)	1638	10.8	14.6
10	6	26.643(2)	18.861(7)	29.223(1)	31.80(4)	157.06(5)	152.72(1)	2582	10.5	13

Из табл. 4 следует, что рентгенограмму можно проиндировать в триклинной сингонии. Факторы достоверности M<sub>20</sub> и F<sub>N</sub> имеют невысокие значения. Данный факт можно объяснить тем, что рентгенограмма проиндирована в низкосимметричной сингонии; кроме того, число линий, рассчитанных теоретически на основании полученных значений периодов элементарной ячейки дифракционных отражений, заметно больше, чем число используемых для индирования экспериментальных линий. Выбор пространственной группы проводился исходя из анализа погасаний, рентгенограмму можно проиндировать в триклинной сингонии, в пространственных группах P1 и P-1.

С целью проверки результатов индирования и выбора пространственной группы симметрии было выполнено FPD-разложение рентгенограммы для каждого найденного варианта индирования в каждой выбранной пространственной группе. Наиболее низкие факторы недостоверности (Rp = 2.5 ÷ 4 %, Rwp = 4.5 ÷ 7 %, Rexp = 2.8 %) были получены для 1, 3, 4 и 7 вариантов индирования.

Модели молекулы исследуемого комплекса были построены в программе HyperChem

с использованием метода молекулярной динамики, реализованного в программе. Поиск положения молекулы в независимой части элементарной ячейки проводился методом симулированного отжига. Однако ни для одного из вариантов индирования не удалось найти положение молекулы в независимой части элементарной ячейки.

Было сделано предположение, что заявленный для синтеза комплекс не образовался. Для того, чтобы построить предположение о возможном продукте синтеза был выполнен элементный анализ, по результатам которого показано, что исследуемый молекулярный комплекс представляет собой отдельные фрагменты N-оксида метоксистирилпиридина и динитрата уранила в соотношении 4 : 1.

Исходя из того факта, что исследуемый молекулярный комплекс представляет собой отдельные фрагменты, был пересчитан объем, приходящийся на одну элементарную ячейку, и проведено повторное индирование. Теперь объем, занимаемый одной молекулой динитрата уранила и четырьмя молекулами N-оксида метоксистирилпиридина, составляет от 1185 до 1422 Å<sup>3</sup>. Результаты повторного индирования представлены в табл. 5.

**Таблица 5.** Результаты повторного индирования

№	Z	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha$ , °	$\beta$ , °	$\gamma$ , °	V, Å <sup>3</sup>	M <sub>20</sub>	F <sub>N</sub>
1	2	17.973(8)	24.943(7)	5.096(3)	90.0	93.48(3)	90.0	2280	15.1	15.8
2		24.995(8)	4.811(5)	18.147(2)	90.0	110.81(7)	90.0	2040	16.6	15.3
3		17.144(3)	11.652(9)	13.563(8)	90.0	115.48(5)	90.0	2444	21.8	22.4

Из табл. 5 видно, что факторы достоверности  $M_{20}$  и  $F_N$  имеют более высокие значения по сравнению с результатами, приведенными в табл. 4. При этом среднеквадратичное отклонение значений межплоскостных расстояний между теоретически рассчитанными и экспериментальными линиями составило 0.003–0.005 Å, что также говорит о более надежных результатах индирования. Из анализа погасаний было установлено, что исследуемое соединение может быть описано в пространственных группах P2, Pm, P2/m, P2<sub>1</sub>, P2<sub>1</sub>/m, Pn.

FPD-разложение рентгенограммы проводилось для всех вариантов индирования во всех выбранных пространственных группах симметрии. Наиболее низкие факторы недостоверности ( $R_p = 10.60\%$ ,  $R_{wp} = 6.39\%$ ,  $R_{exp} = 2.72\%$ ) были получены для первого варианта индирования в пространственной группе P2<sub>1</sub>/m.

Поиск положения молекулы в элементарной ячейке также проводился методом симулированного отжига. В силу того, что по результатам индирования число молекул на элементарную ячейку  $Z = 2$ , а кратность эквивалентных позиций равна четырем, то на этапе поиска положения молекулы в элементарной ячейке в независимой части задавалась половина молекулы динитрата уранила и две молекулы N-оксида метоксистирилпиридина. При этом коэффициент заполнения атома урана равнялся 0.5. Ожидалось, что в этом случае атом урана при поиске должен попасть в одно из частных положений пространственной группы.

В результате поиска в пространственной группе P2<sub>1</sub>/m удалось расположить молекулярные фрагменты в независимой части элементарной ячейки и построить упаковку молекул (рис. 6).

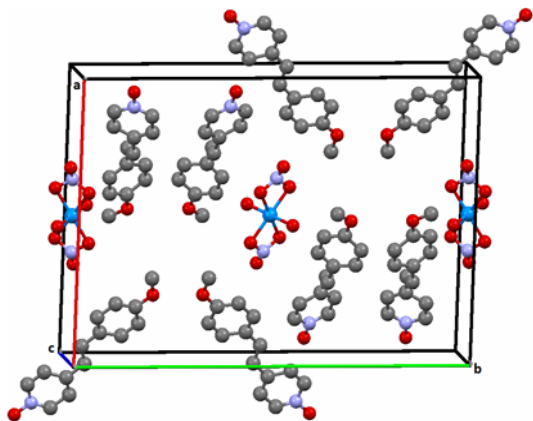


Рис. 6. Упаковка молекул в элементарной ячейке в пространственной группе P2<sub>1</sub>/m

В независимой части элементарной ячейки атом урана находится в частном положении с координатой (1/2, 0, 1/2). Молекулы динитрата уранила находятся на винтовой оси второго порядка, молекулы, находящиеся в положениях (1/2, 0, 1/2) и (1/2, 1/2, 1/2), развернуты друг относительно друга на 180° (рис. 7).

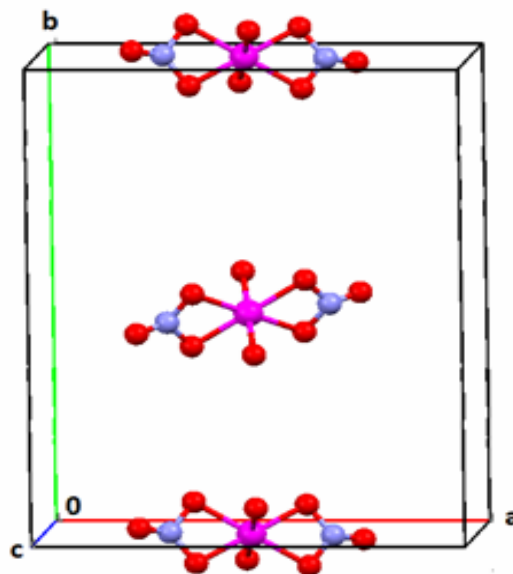


Рис. 7. Расположение фрагментов динитрата уранила в элементарной ячейке

Помимо динитрата уранила в независимой части элементарной ячейки находятся две молекулы N-оксида метоксистирилпиридина (рис. 8). При этом одна молекула (I) сохраняет свою плоскую конфигурацию, тогда как конформация второй молекулы (II) отличается от плоской. Угол между плоскостями колец молекулы II составляет 35.4°. Торсионные углы C5-C8-C9-C10 и C5'-C8'-C9'-C10' N-оксида метоксистирилпиридина молекул I и II равны друг другу и составляют 179.8°.

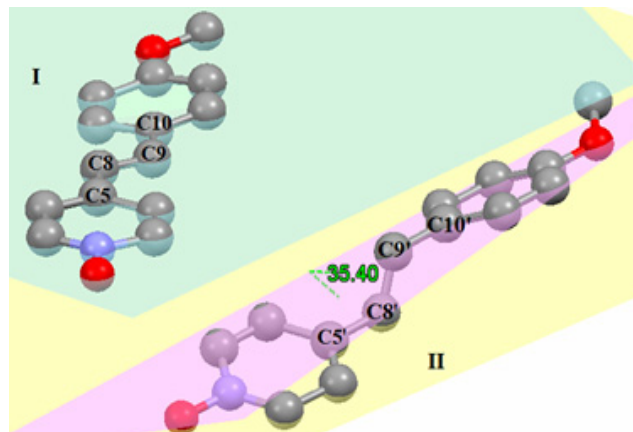


Рис. 8. Молекулы N-оксида метоксистирилпиридина в независимой части элементарной ячейки

### **Заключение**

Таким образом, показано, что в процессе синтеза заявленный комплекс N-оксида метоксистирилпиридина с динитратом уранила не образовался, а исследуемое соединение

представляет отдельные фрагменты N-оксида метоксистирилпиридина и динитрата уранила в соотношении (4 : 1). Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственной группы  $P2_1/m$ .

### **Литература**

1. *Илюшин А. С.* Дифракционный структурный анализ: учебное пособие / А. С. Илюшин, А. П. Орешко. М.: МГУ, 2013. 615 с.
2. *Чернышев В. В.* Определение кристаллических структур по порошковым данным // Известия Академии наук. Серия химическая. 2001. С. 2171–2190.
3. *De Wolff P. M.* A Simplified Criterion for the Reliability of a Powder Pattern Indexing / P. M. De Wolff // J. Appl. Cryst. 1968. V. 1. P. 108–113.
4. *Smith G. S.* FN: A Criterion for Rating Powder Diffraction Patterns and Evaluating the Reliability of Powder-Pattern Indexing / Gordon S. Smith and Robert L. Snyder // J. Appl. Cryst. 1979. V. 12. P. 60–65.



## ПЛЕНКИ ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА

А. А. Ковальчук

*Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, eniaam@list.ru  
СПбПУ Петра Великого, Санкт-Петербург*

*В работе изложены два способа выделения наночастиц шунгитового углерода в пленках. Первый способ включает в себя получение водной дисперсии шунгитового углерода с последующим перерастворением в растворителях с понижением полярности среды и конденсацию пленок на стеклянных подложках. Второй способ исключает присутствие гидратационной составляющей и является более быстрым по отношению к первому. Пленки по второму способу осаждаются на стеклянные подложки с предварительно нанесенными на них тонкими токопроводящими покрытиями ( $\text{In}_2\text{O}_3$ , ИТО,  $\text{ZnO}$ ) методом сублимации в вакууме.*

*Размер и распределение частиц по размерам в дисперсиях шунгитового углерода определялись методом динамического светорассеяния. Толщина и однородность полученных углеродных пленок оценивались при помощи лазерного 3D-микроскопа. Микроструктуру и морфологию пленок контролировали с помощью сканирующей электронной микроскопии и метода комбинационного рассеяния света.*

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** шунгитовый наноуглерод, углеродные пленки, сублимация, спектроскопия комбинационного рассеяния, сканирующая электронная микроскопия.

### Введение

В настоящее время наблюдается очередной всплеск как научного, так и практического интереса к шунгитовому углероду в составе шунгитовых пород Онежской структуры, сложенной вулканогенно-осадочными образованиями, датируемыми [Онежская палеопротерозойская структура..., 2011] возрастом 2.5–1.7 млрд лет.

Существует множество исследований шунгитовых пород, проводимых на объемных образцах. Большая изменчивость минерального и химического состава пород и, соответственно, свойств материалов на их основе не позволяют использовать это ценное сырье в высокотехнологичных процессах. Возможным решением данной проблемы может выступать переход исследования и применения на микро- и наноуровень шунгитового углерода (ШУ) [Sadovnichii et al., 2016]. Исследования наноуглеродных материалов имеют большое научное значение и огромный спектр областей практического и потенциального применения.

Известно, что свойства тонких пленок могут значительно отличаться от объемных материалов. Таким образом, одной из задач данной работы является получение однородного по составу и стабильного по свойствам объекта из ШУ – тонкой углеродной пленки.

Углеродные пленки находят широкое применение в качестве износостойких покрытий для жестких дисков, оптических устройств, а также в полупроводниковых технологиях и электрохимических приложениях. Пленки используются для защиты поверхности от износа, улучшения смазывающей способности, снижения коррозии и повышения химической стойкости и обеспечивают барьер для проникновения газа. При этом они могут полностью изменять оптические свойства, электрический транспорт и тепловые свойства поверхности или подложки. Хорошо известно, что микроструктура, морфология и свойства пленок могут контролироваться процессом осаждения [Handbook..., 2010].

Существующие на сегодняшний день способы получения пленок на основе углерода в подавляющем большинстве требуют специальных технологически сложных условий и использования дополнительных материалов в качестве катализаторов, подложек и т. д.

Например, предложен способ получения углеродных пленок, заключающийся в испарении углерода через расплавленную ванну, для чего на поверхности графитового стержня расплавляют навеску из W или Mo [Патон и др., 1992]. Наличие расплава обеспечивает получение интенсивного и равномерного парового потока углерода. Данный способ является технологически сложным и энергоемким, требующим дополнительных затрат на получение графитовых стержней и использование W и Mo.

Другой способ получения графеновой пленки [Матвеев и др., 2013] включает осаждение в вакууме углерода из углеродсодержащего газа на подложку, покрытую катализатором. Подложку с катализатором предварительно нагревают до температуры, превышающей разложение газа (400–2000 °C), после чего производят напуск углеродсодержащего газа до давления  $1\text{--}10^{-4}$  торр., а затем откачивание реактора с одновременным охлаждением его до комнатной температуры со скоростью 10–100 °C/мин. В результате на поверхности подложки формируется пленка в виде графена, состоящая из зерен толщиной в 1 или несколько монослоев. Способ также является энергоемким и требует нанесения металлов Fe, Ni, Cu или их комбинации в качестве катализаторов.

Разработка технологии получения тонких пленок из природного углерода направлена на решение задачи создания экономичного способа получения качественной углеродной пленки при упрощении технологического процесса.

Углерод шунгитовых пород представляет интерес как источник наночастиц графеноподобного углерода. Были предложены экологичные технологии, позволяющие выделять и стабилизировать наночастицы углерода в различных по полярности средах. Конденсация дисперсий на различных подложках приводит к формированию пленок, представленных периодическими коллоидными структурами:

сетки, в узлах которых лежат глобулярные кластеры диаметром ~100 нм (из водной дисперсии), слоистые агрегаты и флоккулы (из органических растворителей). Полученные пленки легко можно перерастворить в соответствующих растворителях.

### **Объекты и методы исследования**

В качестве объектов исследования выступают два типа образцов: углеродные пленки, осажденные на подложках путем конденсации и осажденные путем возгонки.

Для получения пленок путем конденсации на стеклянных подложках использовались дисперсии ШУ: водные и в органических растворителях. Для изготовления дисперсий [Рожкова, 2011] использовался шунгит I разновидности месторождения Шуньга. Наночастицы (НЧ) из водной дисперсии были перерастворены в органических растворителях при последовательной замене воды на растворители с понижением полярности, как описано в [Рожкова, 2012].

В качестве исходного материала для изготовления пленок, полученных путем возгонки, использовался порошок ШУ, полученный по технологии, описанной в [Рожков С. С., Рожкова Н. Н., 2012]. Размер частиц порошка составлял 0,01–1 мкм. Пленки были нанесены специально модифицированным методом сублимации (возгонки) [Рожкова и др., 2016] в термокамере малого размера в вакууме. Максимальная температура процесса не превышала 750 °C. Для нанесения пленок были выбраны стеклянные подложки с проводящими покрытиями ( $\text{In}_2\text{O}_3$ , ZnO и ИТО). В результате термической сублимации в вакууме исходного порошка ШУ были получены [Konkov et al., 2016] углеродные пленки диаметром 8 мм и толщиной до 4 мкм.

Размер частиц и распределение частиц в дисперсии по размерам определяли методом динамического светорассеяния (ДСР) на анализаторе размера наночастиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) в ИБ КаРНИЦ РАН. Первичная оценка однородности пленок проводилась путем исследования образцов на цветном лазерном 3D-микроскопе VK-9700K (Keyence). Изучение структурных особенностей полученных углеродных пленок осуществлялось методами сканирующей электронной

микроскопии (СЭМ) на микроскопах SU1510 (Hitachi) в ФТИ ПетрГУ и VEGA 11 LSH (Tescan) с микрозондовыми приставками и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) на дисперсионном спектрометре Nicolet Almega XR (Thermo Scientific) в «Центре коллективного пользования» ИГ КарНЦ РАН.

### Результаты

#### Морфология пленок из дисперсий шунгитового углерода, осажденных путем конденсации

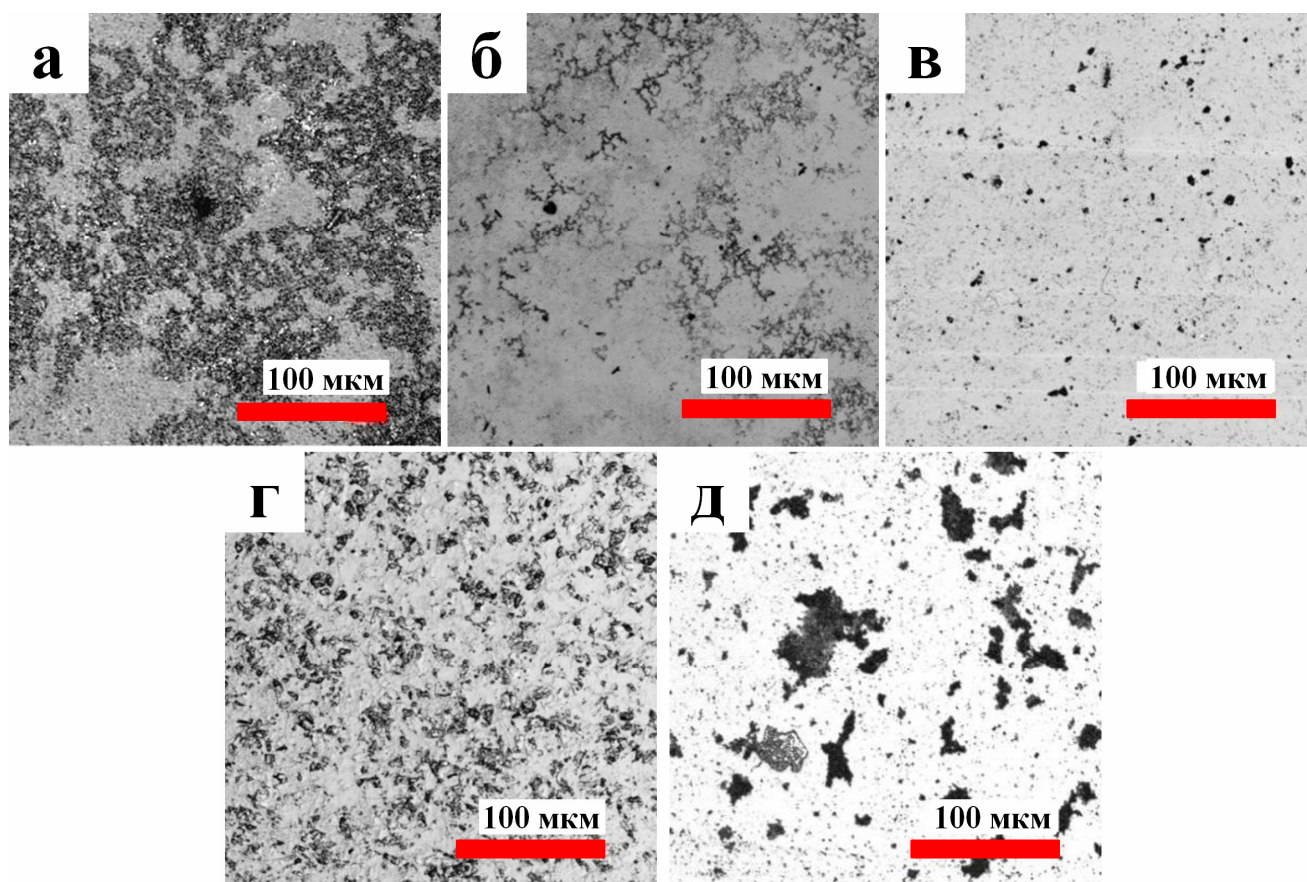
По данным ДСР средний размер углеродных наночастиц в водной дисперсии составлял ~60 нм. В дисперсии с изопропиловым спиртом (ИПС) наблюдалось более узкое распределение и незначительное изменение среднего размера кластеров ~80 нм.

В четыреххлористом углероде ( $\text{CCl}_4$ ) был получен двухкомпонентный спектр распределения [Рожкова и др., 2014], а в надосадочной части толуольной дисперсии появляются компоненты со средним размером ~1 нм.

После конденсации дисперсий в виде пленки на стеклянных подложках морфология и размер агрегатов исследовались на 3D-микроскопе.

Пленки, полученные из водной дисперсии, представлены разветвленными агрегатными структурами, что видно на снимке (рис. 1, а).

Исследование пленок дисперсий ШУ в органических растворителях на 3D-микроскопе показало, что с понижением полярности связь между образующимися агрегатами исчезает. Разрушение связи внутри агрегатов наблюдается в пленках из ИПС дисперсий (рис. 1, б). Можно увидеть остатки сеток и цепочек, наблюдающихся в пленках водных дисперсий. Отдельные, разрозненные, более плотные агрегаты получены из дисперсий в  $\text{CCl}_4$  и толуоле (рис. 1, в, д соответственно). Пленка дисперсии хлороформа отличается своей однородностью и большим количеством единообразных агрегатов (рис. 1, г).



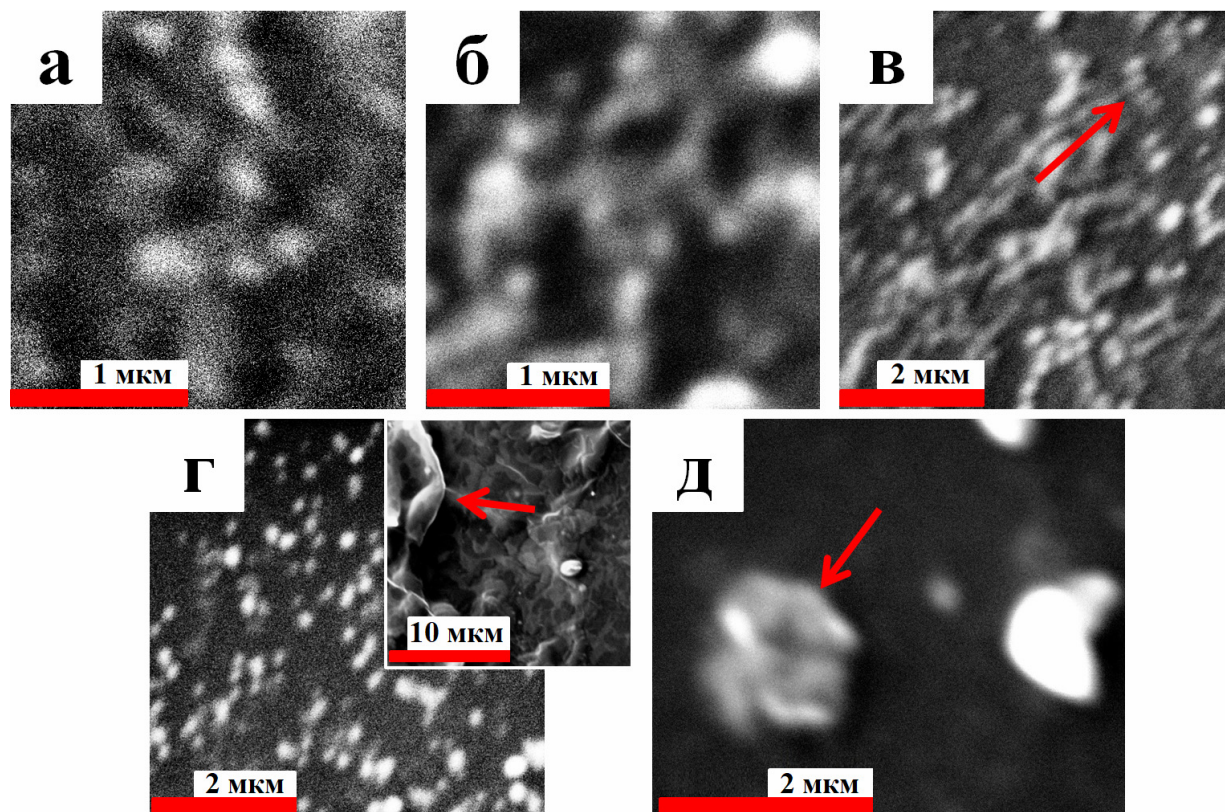
**Рис. 1.** Изображения пленок наночастиц ШУ, полученных на 3D-микроскопе из дисперсий: а – в воде; б – в ИПС; в – в  $\text{CCl}_4$ ; г – хлороформе; д – в толуоле



Как видно на СЭМ-изображении (рис. 2, а), наночастицы в пленках, полученных из водных дисперсий, образуют сетки, в узлах которых лежат глобулярные кластеры диаметром ~100 нм. Размеры ячеек сетки (пор) имеют значения  $\leq 100$  нм, близкие с размерами глобулярных кластеров в узлах сетки.

В пленках из ИПС наблюдаются протяженные структуры, напоминающие цепочки, а также участки деформированной сетки,

в узлах которых лежат эллипсовидные кластеры (рис. 2, б). В пленках дисперсий наночастиц шунгитового углерода в  $\text{CCl}_4$  появляются агрегаты в виде пачек (рис. 2, в), тогда как из хлороформенной дисперсии могут быть получены пленочные структуры, свободные края которых изогнуты (вставка на рис. 2, г). В пленках из толуольных дисперсий можно увидеть слоистые агрегаты (рис. 2, д).



**Рис. 2.** Изображения пленок наночастиц ШУ, полученных на СЭМ из дисперсий: а – в воде; б – в ИПС; в – в  $\text{CCl}_4$ ; г – в хлороформе; д – в толуоле

### **Морфология пленок из порошка шунгитового углерода, осажденных путем возгонки**

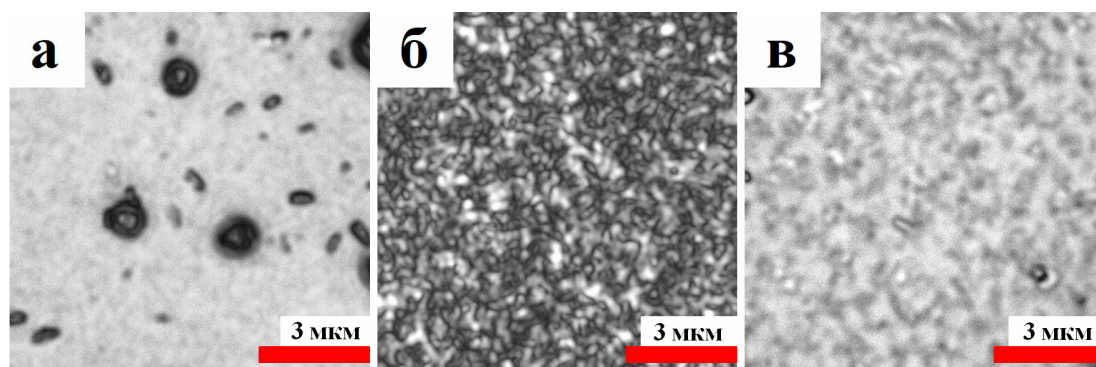
Согласно снимкам, полученным на 3D-микроскопе, углеродная пленка на кварцевом стекле, покрытом пленкой  $\text{In}_2\text{O}_3$ , состоит из отдельно стоящих частиц разной формы (рис. 3, а). Размер частиц до 1 мкм. Под ними располагается слой из более мелких частиц, связанных между собой. Толщина пленки составляет 3 мкм.

Углеродная пленка (рис. 3, б) на структурированном кварцевом стекле, покрытом  $\text{ZnO}$ , имеет более однородную поверхность по сравнению с пленкой на  $\text{In}_2\text{O}_3$ -покрытии. Отдель-

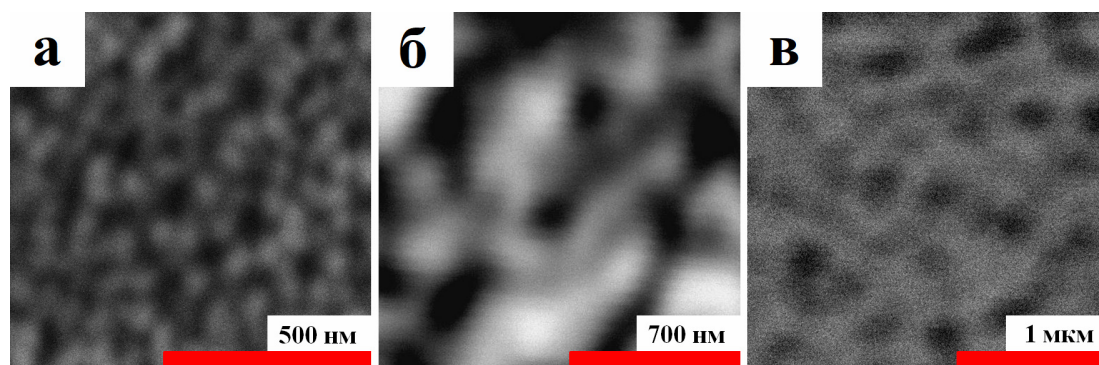
ные частицы размером более 1 мкм отсутствуют. Толщина пленки составляет 3 мкм.

Углеродная пленка (рис. 3, в) на кварцевом стекле, покрытом ИТО, сформирована связанными между собой частицами, схожими с мелкими частицами в пленке на подложке с  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Отдельные, более крупные (до 0.5 мкм) частицы присутствуют, но их размер и количество значительно меньше, чем наблюдалось для пленки на подложке с  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

При рассмотрении методом СЭМ углеродной пленки на кварцевом стекле, покрытом пленкой  $\text{In}_2\text{O}_3$ , была обнаружена сетка из углеродных частиц размером 50–100 нм (рис. 4, а).



**Рис. 3.** Изображения поверхности углеродных пленок: а – на кварцевом стекле, покрытом  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; б – структурированном кварцевом стекле, покрытом  $\text{ZnO}$ ; в – на кварцевом стекле, покрытом ИТО, полученные на 3D-микроскопе



**Рис. 4.** Электронно-микроскопические изображения углеродных пленок: а – на кварцевом стекле, покрытом  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; б – структурированном кварцевом стекле, покрытом  $\text{ZnO}$ ; в – на кварцевом стекле, покрытом ИТО, полученные на СЭМ

Пленка на подложке с  $\text{ZnO}$  (рис. 4, б) составлена частицами более угловатой формы. Их размер на порядок превышает частицы пленки на подложке, покрытой  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

По морфологии пленка на подложке с ИТО (рис. 4, в) напоминает сетки из углеродных наночастиц, наблюдаемые в пленке на подложке, покрытой  $\text{In}_2\text{O}_3$ , и в пленке из водной дисперсии, но с более крупными частицами в узлах сетки.

### Комбинационное рассеяние

Метод спектроскопии КР чувствителен к высокосимметричным ковалентным связям с малым дипольным моментом. Такими связями являются углерод-углеродные связи [Тихомиров, Кимстач, 2011].

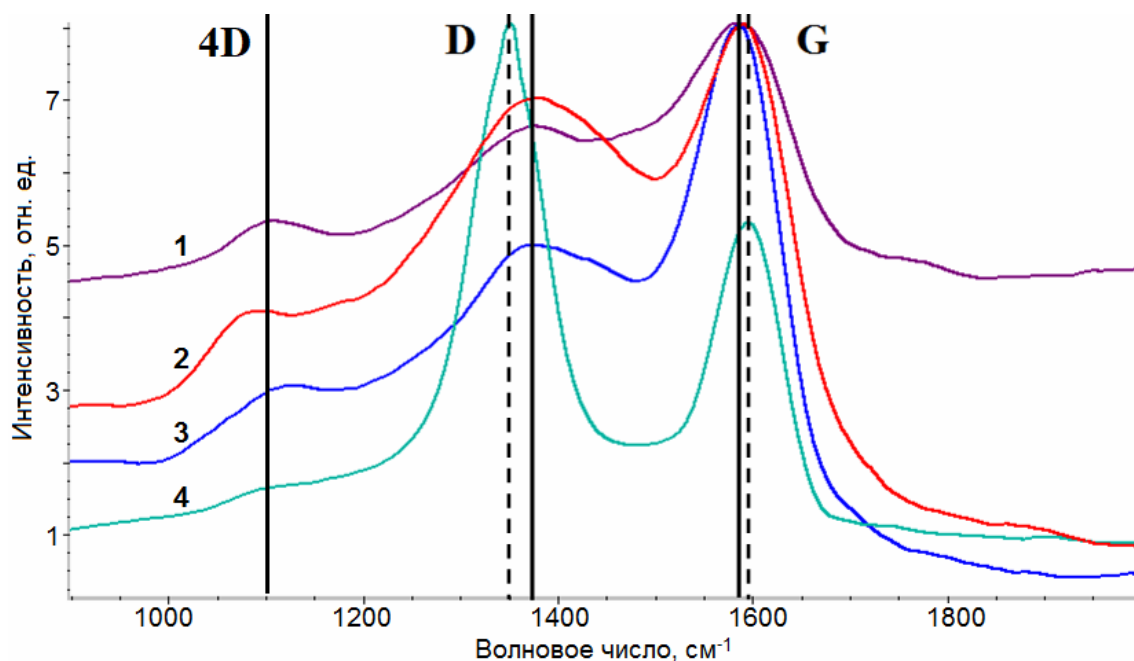
На рис. 5 представлены спектры КР исследуемых углеродных пленок, осажденных методом сублимации, в сравнении со спектром исходного порошка ШУ.

Представленный на рис. 5 спектр исходного порошка ШУ имеет вид, характерный для некристаллических углеродных мате-

риалов. G-линия обусловлена тангенциальными валентными колебаниями атомов углерода в шестиугольниках графеновых плоскостей и появляется в спектрах углеродных материалов с  $\text{sp}^2$ -связями [Razbirin et al., 2014]. D-линия наблюдается при наличии алмазоподобных  $\text{sp}^3$ -связей и согласуется с аморфным структурным состоянием углерода [Ferrari, Robertson, 2004].

Углеродные пленки на подложках с проводящими покрытиями  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и ИТО имеют схожие спектры. Пики, относящиеся к D- и G-линиям, присутствуют в спектрах всех пленок, но различаются по интенсивности G линии. Положение G-линии в спектрах пленок совпадает.

На спектрах всех трех углеродных пленок на рис. 5 выделяется полоса в области  $1100\text{ см}^{-1}$  (4D-линия), которая может быть отнесена к T-полосе. Полоса T в литературе объясняется неоднозначно: деформацией графеновых плоскостей, аморфным состоянием, наличием  $\text{sp}^3$ -гибридизованного углерода и др. [Ferrari, Robertson, 2004].



**Рис. 5.** Спектры КР углеродных пленок: 1 – на кварцевом стекле, покрытом  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; 2 – структурированном кварцевом стекле, покрытом  $\text{ZnO}$ ; 3 – на кварцевом стекле, покрытом  $\text{ITO}$ ; 4 – исходного порошка ШУ

В спектре исходного порошка ШУ наблюдаются два четко выраженных пика при волновых числах  $1347\text{ см}^{-1}$  (D-линия) и  $1592\text{ см}^{-1}$  (G-линия). При сравнении спектров углеродных пленок со спектром исходного порошка ШУ можно отметить уменьшение отношения интенсивностей D-

и G-пиков в несколько раз и сильное уширение пиков (FD и FG в таблице). Соотношение интенсивностей D- и G-полос традиционно используется для оценки степени упорядоченности углеродных материалов [Nemanich, Solin, 1979; Ferrari, Robertson, 2004].

Характеристики основных пиков спектров комбинационного рассеяния исследуемых образцов

Образец	Волновое число, $\text{см}^{-1}$		ID, отн. ед.	IG, отн. ед.	FD, $\text{см}^{-1}$	FG, $\text{см}^{-1}$	ID/IG
	D	G					
Порошок ШУ	1347	1592	7.73	4.46	93.43	83.29	1.73
Водная дисперсия ШУ	1340	1637	0.31	0.75	170.68	162.57	0.41
Пленка на подложке, покрытой $\text{In}_2\text{O}_3$	1391	1587	2.61	5.53	246.91	119.06	0.47
Пленка на подложке, покрытой $\text{ZnO}$	1401	1585	5.04	6.49	326.27	98.26	0.75
Пленка на подложке, покрытой $\text{ITO}$	1401	1587	6.85	7.50	452.14	477.55	0.95

На рис. 6 приведены спектры КР исходного порошка ШУ, водной дисперсии ШУ и пленки, на подложке с  $\text{In}_2\text{O}_3$ -покрытием. Для удобства спектр КР водной дисперсии был увеличен в 5 раз по шкале интенсивности.

В спектре исследуемых углеродных пленок, как и в случае водной дисперсии ШУ, наблюдается инверсия основных пиков по сравнению с таковыми для исходного порошка

ШУ – D-полоса резко уменьшается по интенсивности, наблюдается ее сильное уширение, отношение интенсивностей пиков уменьшилось в несколько раз.

4D-линия на спектрах КР водной дисперсии и порошка ШУ отсутствует.

Из анализа спектров КР сделан вывод [Konkov et al., 2016] о графеноподобии углеродных наночастиц, образующих исследуемые пленки.



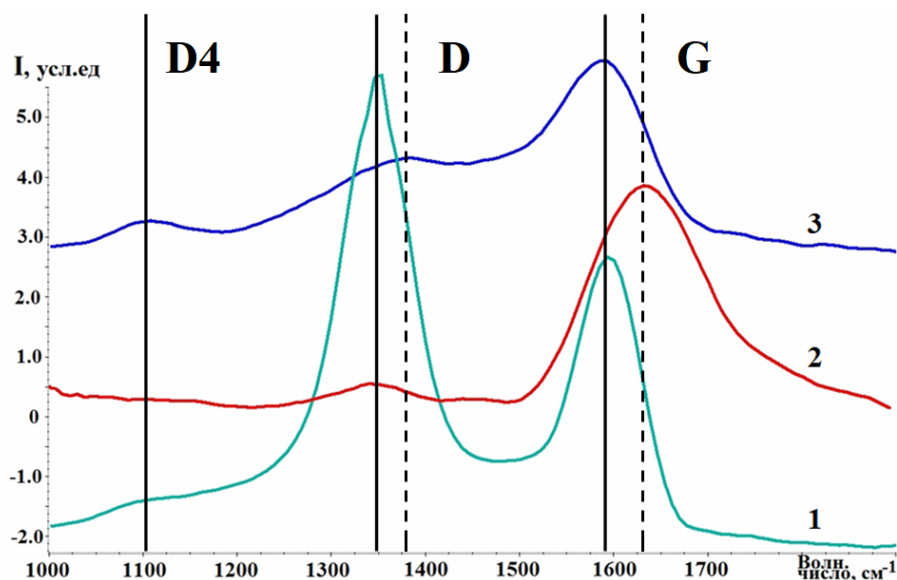


Рис. 6. Спектры КР: 1 – исходного порошка ШУ; 2 – углеродной пленки на кварцевом стекле, покрытом  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; 3 – водной дисперсии ШУ

### Выводы

Различные морфологические типы ШУ могут быть получены в нормальных условиях из водных дисперсий наночастиц углерода при замене воды растворителями различной полярности. Пленки, осажденные из водных дисперсий наночастиц ШУ, представлены однородными сетками, в узлах которых находятся глобулярные частицы размером  $\sim 100$  нм. При замене воды на слабополярные растворители, например на изопропиловый спирт, глобулярные нанокластеры в узлах сетки деформируются, сетка рвется. В неполярных органических растворителях связь между наночастицами в кластерах исчезает полностью. В неполярных растворителях можно получить неглобулярные типы морфологических структур – пачечные, чешуйчатые и пленочные, а также выделить графеновый фрагмент ШУ  $\sim 1$  нм.

Углеродные пленки из порошка ШУ были получены простым способом без использования катализаторов и высоких температур. Пленки, осажденные методом сублимации, имеют однородную поверхность, их толщина составляет 3 мкм.

Из анализа приведенных электронно-микроскопических снимков было отмечено, что при нанесении проводящего слоя на стеклянную подложку углеродные наночастицы связываются, образуя сетку. Структура сетки зависит от типа проводящего слоя.

По морфологическим признакам пленки на подложке с ИТО и на подложке с  $\text{In}_2\text{O}_3$  на-

поминают сетки из углеродных наночастиц, наблюдаемые в пленке из водной дисперсии, но с более крупными частицами в узлах сетки.

Анализ спектров КР углеродных пленок, полученных методом сублимации, показал сильное уширение D- и G-пигов, уменьшение интенсивностей пиков в несколько раз, сдвиг D-пика в сторону больших частот и появление 4D-пика, что указывает на изменение структуры химической связи в полученных пленках, по-видимому, за счет взаимодействия с проводящими подложками.

Дальнейшие структурные исследования пленок, представленных сетками углеродных наночастиц, требуют использования методов атомно-силовой и просвечивающей микроскопии.

Автор выражает благодарность сотрудникам КарНЦ РАН: Н. Н. Рожковой, А. Н. Терновому, В. А. Колодей и А. С. Горюнову. А также В. П. Чугину (ФТИ ПетрГУ), О. И. Конькову (ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН) и А. В. Приходько (СПбПУ Петра Великого).

Работа по исследованию углеродных пленок из дисперсий шунгитового углерода, осажденных путем конденсации, поддержана грантами ОНЗ РАН-5 и РФФИ № 13-03-00422.

Работа по исследованию углеродных пленок, полученных методом возгонки, выполнена при поддержке гранта программы «УМНИК» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, договор № 11094 ГУ/2016.

## Литература

1. Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерогенез). Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. 431 с.
2. Матвеев В. Н., Кононенко О. В., Левашов В. И., Волков В. Т., Капитанова О. О. Пат. 2500616 Российская Федерация, МПК C01B31/02, B82B3/00, B82Y40/00. Способ получения графеновой пленки / заявл. 03.11.11; опубл. 10.12.13.
3. Патон Б. Е., Мовчан Б. А., Чуйков Ю. Б., Стеценко В. В. Пат. 1710596 СССР, МПК C23C14/32. Способ получения пленок на основе углерода / заявл. 06.03.87; опубл. 07.02.92.
4. Рожкова Н. Н. Наноуглерод шунгитов. Петрозаводск, 2011. 100 с.
5. Рожкова Н. Н. Агрегация и стабилизация наночастиц углерода шунгитов // Экологическая химия. 2012. № 4. С. 240–251.
6. Рожков С. С., Рожкова Н. Н. Пат. 2448899 Российская Федерация, МПК C 01 B 31/00, C 09 C 1/44. Способ переработки шунгита / заявл. 05.08.10; опубл. 27.04.12.
7. Рожкова Н. Н., Михайлина А. А., Рожков С. С. Наноструктуры шунгитового углерода в природе, дисперсиях и гибридных материалах // Геология и полезные ископаемые Карелии. 2014. № 17. С. 86–93.
8. Тихомиров С., Кимстач Т. Спектроскопия комбинационного рассеяния – перспективный метод исследования углеродных наноматериалов // Аналитика. 2011. № 1. С. 28–32.
9. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // Phil. Trans. R. Soc. Lond. 2004. V. 362. P. 2477.
10. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, application and technology Ed. Peter M. Martin, Elsevier 2010. P. 911.
11. Konkov O. I., Mikhaylina A. A., Prikhodko A. V., Rozhkova N. N. Nanostructured membranes based on a natural carbon material // J. Opt. Technol. 2016. V. 83. С. 286–289.
12. Nemanich R. J., Solin S. A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite, Phys. Rev. (Condensed Matter). 1979. V. 20, Issue 2. P. 392–401.
13. Razbirin B. S., Rozhkova N. N., Sheka E. F., Nelson D. K., Starukhin A. N. Fractals of graphene quantum dots in photoluminescence of shungite, JETP. 2014. V. 145 (5). P. 838–850.
14. Sadovnichii R. V., Rozhkov S. S., Rozhkova N. N. The use of shungite processing products in nanotechnology: Geological and Mineralogical Justification // Smart Nanocomposites. 2016. V. 7, No 2. P. 111–119.



# АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ ПРОДУКТОВ АЗОТИРОВАНИЯ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА И НИОБИЯ

Р. Н. Осауленко, Д. В. Лобов

*Петрозаводский госуниверситет, oroman@petrsu.ru*

*В работе приведены результаты исследования фазового состава и структуры порошков тантала и ниобия, прошедших азотирование при высокой температуре. Показано, что сложный фазовый состав многокомпонентных систем, которыми являются эти объекты, может быть точно определен как качественно, так и количественно даже в случае включений с малой концентрацией в образце.*

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** нитриды тантала и ниобия, метод Ритвельда, прецизионный количественный анализ.

## Введение

Нитриды тантала и ниобия обладают важными для практического применения свойствами. В частности, нитрид  $Ta_3N_5$  и оксинитрид  $TaON$  имеют узкие запрещенные зоны [Chun et al., 2003], поэтому могут быть перспективны для фотокаталитического разложения воды под действием видимого света. Синтез этих соединений может проводиться азотированием порошков тантала и ниобия с большой удельной поверхностью, получаемых магниетермическим восстановлением  $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  и  $Mg_4Me_2O_9$  (Me: Ta, Nb) в токе чистого азота при высокой температуре [Zhang, Gao, 2004; Henderson, Hector, 2006; Matizamhuka et al., 2008]. Такие порошки имеют пористую структуру, а их удельная площадь поверхности может достигать  $80 \text{ м}^2/\text{г}$  [Orlov et al., 2017]. Средний размер пор в частицах такого порошка составляет около 7 нм, а расчетный размер частиц 4–6 нм [Орлов и др., 2004]. На поверхности тантала и ниобия присутствует естественная аморфная пленка оксида толщиной около 2 нм.

Важным этапом изучения продуктов реакции, получаемых при азотировании магниетермических порошков тантала и ниобия, является установление их качественного и количественного фазового состава и параметров структуры образующихся кристаллических соединений. В ряде случаев в результате реак-

ции образуется большое количество фаз с различным составом и структурой. В результате рентгенограммы порошков оказываются достаточно сложными, а их расшифровка – трудоемкой. Данная работа иллюстрирует применение методов качественного фазового и полнопрофильного анализа поликристаллов для многокомпонентных систем.

## Методика эксперимента и расчета

Исследовались два порошковых образца, полученные восстановлением оксидов тантала  $Ta_2O_5$  и ниобия  $Nb_2O_5$  в парах магния при температуре  $820^\circ\text{C}$  с их последующим азотированием при  $900^\circ\text{C}$  и давлении азота 1.2 атм в течение 6 часов.

Рентгенографирование проводилось на дифрактометре ДРОН-4 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  излучения. Монохроматором служил кристалл пиролитического графита, установленный в отраженном пучке.

Фазовый состав азотированных порошков определяли с использованием базы данных JCPDS. Далее проводился поиск структурных данных для установленных фаз по базе ICSD. Они являлись стартовыми для уточнения параметров кристаллической решетки и количественного содержания фаз методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов (метод Ритвельда). Качественный фазовый анализ и уточнение структурных

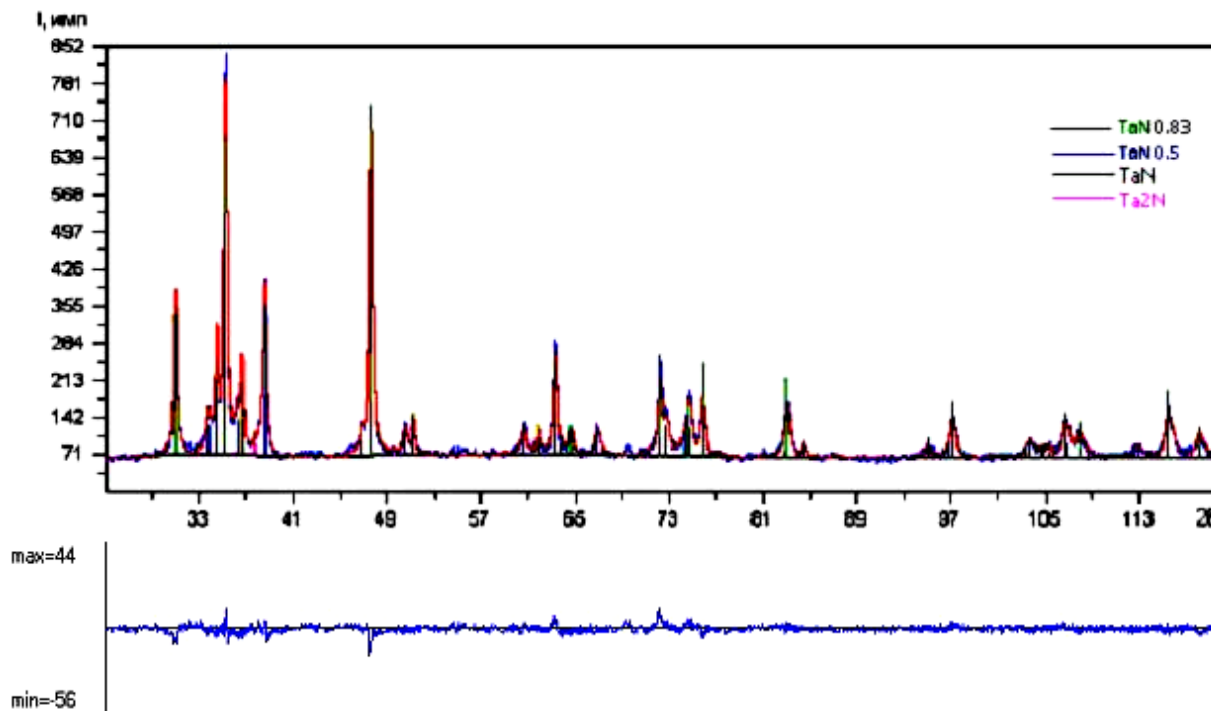
данных проводились с использованием программного комплекса PDWin [Программный комплекс..., 2004]. В методе Ритвельда контроль корректности полученных результатов проводился с помощью минимизации параметров несоответствия теоретической и экспериментальной дифракционных кривых:  $R_{wp}$  – взвешенная остаточная ошибка,  $R_p$  – фактор Брэгга (профильный) и  $R_e$  – ожидаемая ошибка.

Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) фаз нитридов тантала были определены

из полуширины наиболее интенсивных брэгговских отражений по формуле Шеррера.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены результаты уточнения фазового состава и параметров кристаллической структуры порошка, восстановленного из  $Ta_2O_5$  с его последующим азотированием при 900 °С. Рентгенографирование проводили на интервале углов  $2\theta$  25–125°. Параметры несоответствия составили:  $R_{wp}(\%) = 5.30$ ,  $R_p(\%) = 4.22$ ,  $R_e(\%) = 8.26$ .



**Рис. 1.** Результаты уточнения фазового состава и структуры азотированного тантала. Кривые: экспериментальная – синяя, рассчитанная – красная, разностная – внизу. Положение разрешенных брэгговских отражений – вертикальные линии (цвета соответствуют указанным во вставке фазам)

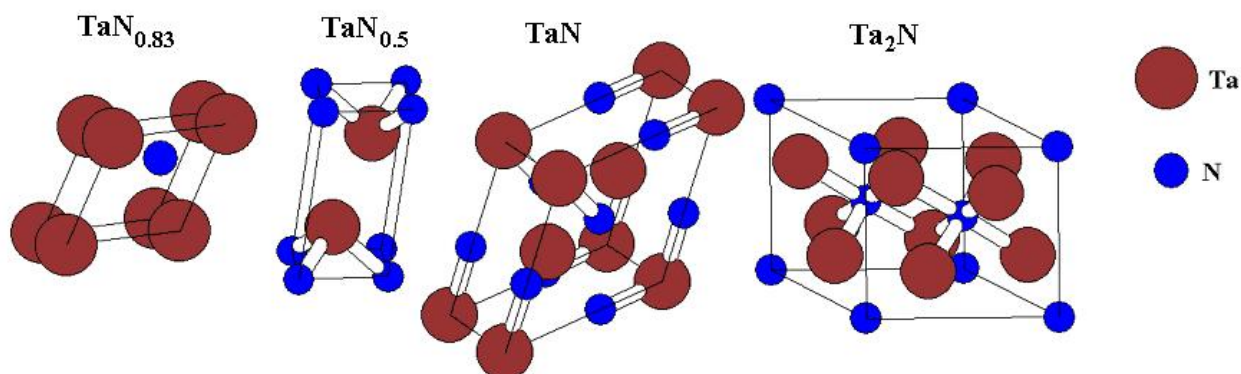
В табл. 1 приведены данные о пространственных группах симметрии, параметрах кристаллической решетки исходных (теоретических) фаз из базы данных поликристаллов ICSD и результаты уточнения структуры, количественного состава фаз и размеров их ОКР.

Четыре фазы нитридов тантала имеют гексагональную сингонию, однако, характеризуются различными пространственными группами. Рассчитанные периоды элементарных ячеек несколько больше их теоретических значений во всех фазах, кроме  $TaN$ , где они уменьшены. На рис. 2 приведены изображения расположения атомов тантала и азота в элементарных ячейках указанных фаз.

Из данных табл. 1 видно, что размеры ОКР четырех фаз нитридов тантала близки друг к другу и лежат в пределах 250–400 Å, что, вероятно, связано с их одновременным зародышеобразованием и близкими скоростями роста кристаллитов. Концентрация нитрида  $TaN_{0.83}$  существенно превышает содержание остальных фаз. На рис. 2 видно, что  $TaN_{0.83}$  имеет наиболее простой вид элементарной ячейки по сравнению с тремя другими нитридами. Основное отличие  $TaN_{0.83}$  от близкой к нему по симметрии стехиометрической фазы  $TaN$  и от двух других нитридов со вдвое большим количеством атомов тантала в единице состава, состоит в его дефектной структуре с 17 % незаполненных атомных позиций в подрешетке азота.

**Таблица 1.** Фазовый состав, пространственная группа (Пр.гр.), теоретические (теор.) и рассчитанные (эксп.) периоды решетки, содержание фаз и размеры их ОКР в азотированном тантале

Фазы	Пр. гр.	Периоды элементарной ячейки, Å				Содержание фазы, %	Размеры ОКР, Å
		a		c			
		теор.	эксп.	теор.	эксп.		
TaN <sub>0.83</sub>	P-6m2	2.931	2.9319(8)	2.879	2.8790(4)	62.5	265
TaN <sub>0.5</sub>	P-3m1	3.0476	3.0495(6)	4.9187	4.9297(3)	21.1	244
TaN	P-62m	5.196(4)	5.1901(4)	2.911(2)	2.9072(6)	15.0	286
Ta <sub>2</sub> N	P-31m	5.38	5.4074(1)	4.98	4.9873(3)	1.4	380

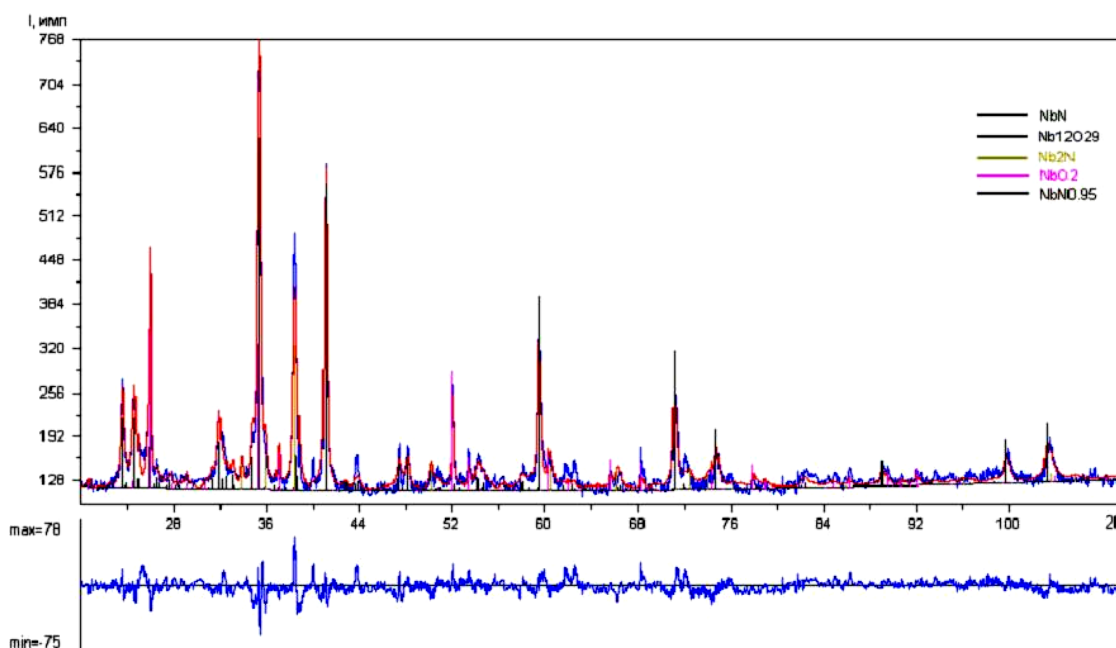


**Рис. 2.** Расположение атомов тантала и азота в элементарных ячейках нитридов тантала

Причина преимущественного образования нитрида тантала с дефектной решеткой может состоять в следующем: в порошках с большой удельной поверхностью и малыми размерами ОКР существенная доля атомов тантала расположена на поверхности частиц металла и на границах раздела кристаллитов. Именно в этих областях в основном концентрируются дефекты структуры. В нашем случае дефект-

ность проявляется в вакансионном характере образования решетки нитрида.

При уточнении структуры порошка азотированного ниобия параметры несоответствия составили  $R_{wp}(\%) = 6.44$ ,  $R_p(\%) = 5.04$ ,  $R_e(\%) = 8.42$  (рис. 3). В табл. 2 приведены данные уточнения структуры и концентрации фаз, а на рис. 4 – расположение атомов в их элементарных ячейках.



**Рис. 3.** Результаты уточнения концентрации фаз и структуры азотированного порошка ниобия

**Таблица 2.** Фазовый состав, пространственная группа (Пр.гр.), рассчитанные параметры решетки и содержание фаз азотированного ниобия

Фазы	Пр. гр.	Периоды элементарной ячейки, Å			Содержание фазы, %
		a	b	c	
NbN	Fm-3m	4.3935(9)	4.3935(9)	4.3935(9)	31.9
Nb <sub>12</sub> O <sub>29</sub>	A1m1	15.7369(2)	3.8362(2)	20.7206(6) $\beta=113.57^\circ$	37.7
Nb <sub>2</sub> N	P63/mmc	3.0542(4)	3.0542(4)	4.9988(7)	13.3
NbO <sub>2</sub>	I41/aS	13.7068(9)	13.7068(9)	5.9883(2)	13.1
NbN <sub>0.95</sub>	P63/mmc	2.9754(4)	2.9754(4)	5.5560(3)	4.0

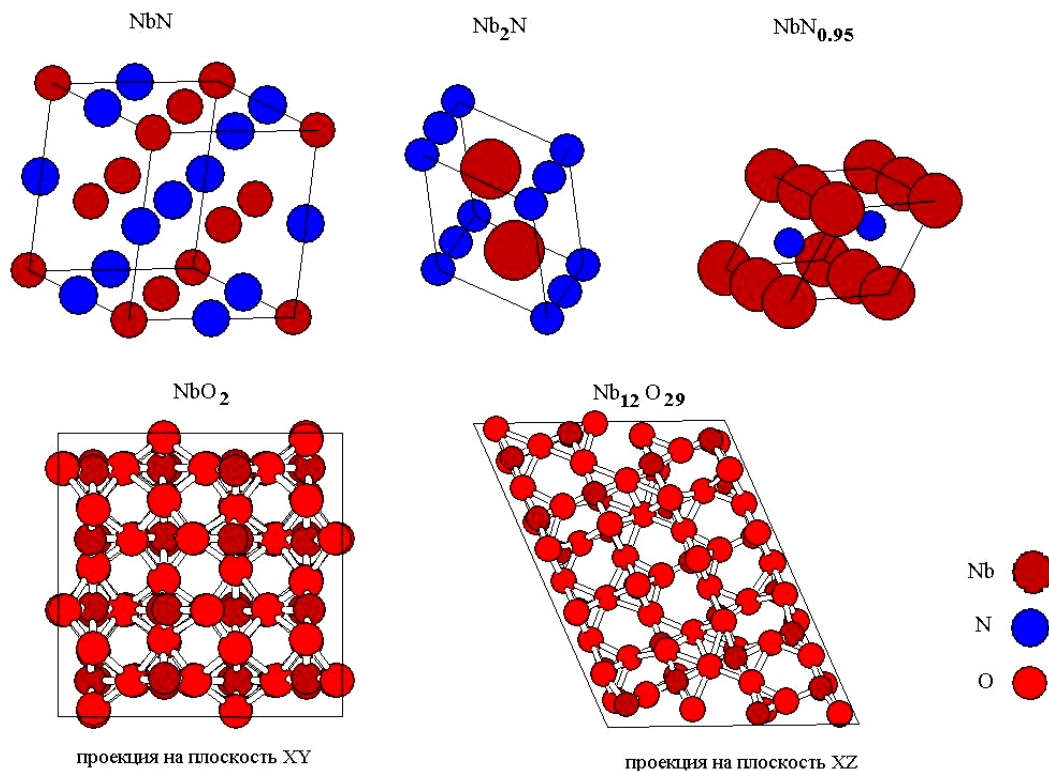
В отличие от азотированного тантала, реакция азота с ниобием не приводит к полному замещению атомов кислорода поверхностного оксида на азот, порошок содержит значительное количество оксидов с различным формульным составом и симметрией решетки. Суммарная концентрация оксидов в азотированном порошке приблизительно совпадает с содержанием нитридов.

Причина неполного азотирования порошка может состоять в следующем. В ряду Магнелли оксидов ниобия существуют достаточно устойчивые соединения, характеризующиеся большими элементарными ячейками с упорядоченными кислородными вакансиями. К таким соединениям относится и Nb<sub>12</sub>O<sub>29</sub>, у которого не хватает одного атома кислорода до стехиометрического состава Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В этом случае

замещение кислорода азотом в решетке сильно затруднено. Возможно, на начальной стадии азотирования возникают условия для диффузии атомов кислорода с поверхности и образования Nb<sub>12</sub>O<sub>29</sub> и NbO<sub>2</sub> в объеме порошка.

Процесс азотирования же захватывает в основном поверхностные области и границы раздела. Концентрация нитридов стехиометрического состава с кубической и гексагональной структурой (NbN и Nb<sub>2</sub>N соответственно) существенно превышает содержание нитрида с вакансиями в подрешетке азота NbN<sub>0.95</sub> (рис. 4).

Работа иллюстрирует возможности методов качественного и прецизионного количественного фазового анализа многокомпонентных систем, которыми, в частности, могут быть минералы.



**Рис. 4.** Элементарные ячейки пяти фаз азотированного ниобия

## Литература

1. Орлов В. М., Крыжанов М. В., Калинин В. Т. Доклады АН. 2014. Т. 457, № 5. С. 555.
2. Программный комплекс PDWin – 4.0.НПО «Буревестник». СПб., 2004. 16 с.
3. Chun W.-J., Ishikawa A., Fujisawa H. et al. Conduction and Valence Band Positions of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaON, and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> by UPS and Electrochemical Methods // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. Iss. 8. P. 1798–1803.
4. Henderson S. J., Hector A. L. Structural and compositional variations in Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> produced by high-temperature ammonolysis of tantalum oxide // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. Iss. 18. P. 3518–3524.
5. Matizamhuka W. R., Sigalas I., Herrmann M. Ceram. Intern. 2008. V. 34. Iss. 6. P. 1481.
6. Orlov V. M., Kuznetsov V. Ya., Osaulenko R. N. Ammonolysis of Magnesiothermic Tantalum Powders // Russian Journal of Inorganic Chemistry, Pleiades Publishing, Ltd. 2017. V. 62, No 1. P. 33–38.
7. Zhang Q., Gao L. Langmuir. 2004. V. 20. Iss. 22. P. 9821.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ С ФУЛЛЕРЕНАМИ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

В. Б. Пикулев, С. В. Логинова

*Петрозаводский госуниверситет, pikulev@petrsu.ru*

*С помощью методов инфракрасной спектроскопии и люминесцентного анализа, а также методом вольт-амперных характеристик проведены исследования композитных материалов, содержащих наночастицы кремния, фуллерены  $C_{60}$ , механически модифицированную микрокристаллическую целлюлозу. Рассмотрены экспериментальные результаты по самоокислению композитных материалов, обнаружению люминесценции фуллеренов при комнатной температуре и влиянию фракции фуллеренов на проводимость композитов. Высказаны гипотезы и предложены физические модели, непротиворечиво объясняющие совокупность полученных результатов.*

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** фуллерены, пористый кремний, нанопористые композиты, спектроскопические методы исследования.

## Введение

Новые микро- и нанопористые композитные материалы на основе кремния и углерода успешно внедряются во многие сферы человеческой жизнедеятельности, в первую очередь, благодаря возможности изменять их физико-химические свойства в очень широких пределах, используя сравнительно малозатратные и легко окупающиеся технологии. Широкая распространенность исходного сырья и отсутствие отрицательных воздействий на экологию лишь увеличивают интерес к данному классу материалов.

Диагностика новых композитных материалов методами оптической спектроскопии и их изучение электрофизическими методами дают возможность установить особенности энерго- и зарядопереноса в этих материалах, что позволяет объяснить некоторые физические свойства и поведение исследуемых нанокompозитов при различных внешних воздействиях, тем самым открывая новые области и способы применения этих соединений.

Пористый кремний как материал, обладающий люминесценцией в видимой области спектра, обусловленной эффектами квантового ограничения носителей заряда в нанопроволоках и квантовых точках, дал начало целому направлению в нанoeлектронике, в русло

которого входили ранние работы авторов [Kuznetsov et al., 1995]. Традиционная сфера применения данного материала как элемента микроэлектронных устройств была расширена в область «нанореакторов» синглетного кислорода, что побудило исследовать композитный материал, в котором пористый кремний играл роль матрицы, а фуллерены – наполнителя [Kuznetsov et al., 2009; Pikulev et al., 2009].  $C_{60}$  имеет высокий квантовый выход (около 100 %) генерации синглетного кислорода, при этом оставаясь инертным к воздействию последнего.

Композит такого рода позволил существенно повысить эффективность генерации синглетного кислорода, однако механически непрочный слой пористого кремния и тенденция наночастиц кремния к окислению в кислородсодержащей атмосфере заставили искать варианты более прочной и в то же время более эластичной пористой матрицы, в которую могли быть легко введены как фуллерены, так и наночастицы кремния. Таким органическим материалом, линейные молекулы которого способны образовывать эластичные сети [Dufresne et al., 2013], в наших дальнейших исследованиях выступила целлюлоза. Важной особенностью композита целлюлозы с кремниевыми наночастицами явилась на порядок

более высокая, по сравнению с пористым кремнием, деградиационная стойкость люминесцентного сигнала при фотовозбуждении на воздухе или в потоке озона [Pikulev et al., 2012]. Этот факт можно объяснить свойством целлюлозы быть «донором протонов», которые обеспечивают устойчивое покрытие поверхности кремниевых наночастиц и мешают процессу их окисления.

### **Методы исследования**

Измерения инфракрасных (ИК) спектров поглощения проводились на Фурье-спектрометре ФТ-801 с двумя типами пироприемников (с азотным охлаждением и неохлаждаемым) при комнатной температуре образцов, преимущественно в атмосфере. Спектры снимались с разрешением  $2\text{ см}^{-1}$ , диапазон от 500 до  $5000\text{ см}^{-1}$ . При изучении фотолюминесценции (ФЛ) композитов в видимой области спектра использовались автоматизированные спектральные установки с дифракционными и призменными монохроматорами. В качестве источника фотовозбуждения обычно использовался непрерывный He-Cd лазер с длиной волны 325 нм и мощностью 15 мВт.

Исследования электрических свойств материалов выполнялись с использованием измерительной ячейки, в которой контактами к образцу являлись два цилиндрических медных электрода. В качестве измерителя тока был использован управляемый от компьютера прецизионный пикоамперметр Keithley 6485. Установка напряжения осуществлялась с помощью программируемых источников тока, способных формировать стабилизированное напряжение от 0 до 210 В. При проведении измерений контролировалась релаксация тока для всех значений напряжения. Типичное время измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) составляло порядка 15 минут, каждое значение усреднялось по 50 измерениям.

Пористый кремний был получен электрохимическим травлением монокристаллического кремния в растворе плавиковой кислоты с изопропанолом. Наночастицы кремния получены механическим разрушением слоя пористого кремния в изопропанол с последующим ультразвуковым диспергированием и фильтрацией суспензии. Контроль количества оксидной фазы наночастиц кремния

осуществлялся методом ИК-спектроскопии. В соответствии с описанием ИК-спектров для пористого кремния [Nory et al., 1995], в свежеприготовленных образцах пористого и нанокристаллического кремния (рис. 1, спектры 5 и 6) доминирует водородная пассивация (присутствуют пики поглощения от 2140 до  $2087\text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных Si-H, Si-H<sub>2</sub> и Si-H<sub>3</sub> связей, а также зоны поглощения  $948\text{--}980\text{ см}^{-1}$  деформационных Si-H мод в композициях Si<sub>2</sub>H-SiH).

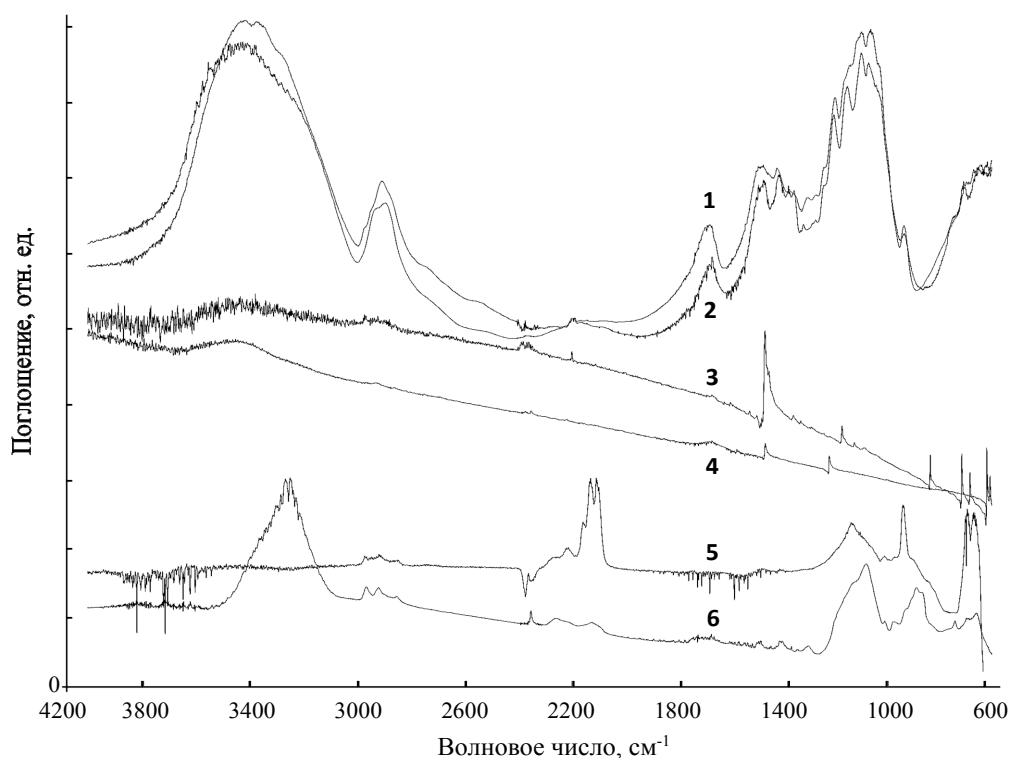
Нами применялись порошки C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> гарантированного качества с содержанием основного вещества 99.5 %. Для дополнительной проверки качества порошка фуллеренов также использовался метод ИК-спектроскопии (рис. 1, кривые 3 и 4). Ниже обсуждаются эксперименты, в которых использованы только фуллерены C<sub>60</sub>. Следуя [Kuzmany et al., 1995], в ИК-спектре поглощения должны наблюдаться характеристические частоты колебательных состояний молекулы C<sub>60</sub>, представляющие собой узкие пики с максимумами  $527, 576, 1183, 1428\text{ см}^{-1}$ . Моды  $527$  и  $576\text{ см}^{-1}$  ассоциируются с радиальным, а моды  $1183$  и  $1428\text{ см}^{-1}$  – с тангенциальным движением атомов углерода. Вид полученных нами ИК-спектров свидетельствует, что молекулы фуллерена в этих кластерах не разрушены и не связаны в полимерные цепочки.

Целлюлоза, используемая при получении композитов, формировалась методом механического размолла микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) в шаровой планетарной мельнице Pulverisette 7 с агатовыми мелющими шарами 10 мм. Время размолла составляло от 3 до 6 часов. Для дальнейших исследований полученный нанокомпозит был спрессован под давлением 26 МПа в таблетки с плотностью  $\sim 1.4\text{ г/см}^3$ . Измеренная пористость целлюлозной матрицы составила  $\sim 14\%$ , при этом в нормальных условиях  $\sim 35\%$  существующих пор было занято абсорбированной водой. ИК-спектр поглощения целлюлозы (рис. 1, кривые 1 и 2), подверженной механическому размолу, имеет типичные изменения, свидетельствующие об аморфизации исходного материала. Степень кристалличности, рассчитанная по ИК-спектрам в соответствии с моделью [O'Connor et al., 1958] для исходной МКЦ, составила  $62 \pm 5\%$ ; для МКЦ,

подвергнутой механической деструкции в течение 6 часов –  $39\% \pm 5\%$ . Достаточно важным является наличие в спектре интенсивного пика, соответствующего гидроксильным группам в обоих видах целлюлозы [Kondo, 1997].

Для композитов «целлюлоза-кремниевые наночастицы» содержание наночастиц кремния в композите варьировалась от 1 до 25 % wt. Для композитов «целлюлоза-порошок фуллеренов» фуллерены вводились в целлюлозную матрицу либо с помощью механиче-

ского смешивания, либо введением раствора фуллеренов в изопропанол. В первом случае порошок фуллеренов смешивался с МКЦ до размола смеси. Во втором случае порошок фуллеренов изначально растворялся в тетра-хлорэтано, затем добавлялся изопропанол, после смешивания и отстаивания отделялась легкая фракция, не содержащая тетра-хлорэтан. При этом для устранения агрегации фуллеренов использовалось диспергирование раствора в ультразвуковой ванне в течение 30 мин.



**Рис. 1.** Характерные спектры ИК-поглощения фракций композитов:

1) МКЦ, 2) МКЦ после размола в течение 6 часов, 3) фуллерены  $C_{70}$ , 4) фуллерены  $C_{60}$ , 5) пористый кремний, выращенный на кремниевой пластине ориентации (100), 6) наночастицы кремния, высаженные на кремниевую пластину

## Результаты

Рассмотрим результаты экспериментов по исследованию ФЛ свойств композитов с кремниевыми наноструктурами в присутствии молекул фуллеренов. Хорошо известно [Асланов и др., 2011], что люминесценция кремниевых наночастиц наиболее эффективна в случае устойчивого однородного водородного либо, напротив, кислородного покрытия поверхности кремниевых наночастиц. При смешанной пассивации поверхности интенсивность ФЛ падает вплоть до полного тушения. Следует отметить, что в смеси наночастиц

кремния и фуллеренов, равно как и в слоях пористого кремния с внедренными молекулами  $C_{60}$  присутствие фуллеренов в слое пористого кремния (с водородной пассивацией пор) также проявлялось в резком тушении интенсивности сигнала более чем на порядок величины.

Можно было бы предположить, что спад эффективности ФЛ может быть связан с поглощением возбуждающего света самими фуллеренами. Но в нашем случае эффект наблюдался при концентрациях, в  $\sim 20$  раз меньших концентрации кремниевых наночастиц,



что практически не изменяло коэффициент поглощения образцов. Это позволяет высказать более правильное предположение, что молекула фуллерена, находящаяся вблизи фотовозбужденного нанокристаллита, принимает энергию у кремниевой наночастицы, уменьшая вероятность излучательной рекомбинации возбужденной электрон-дырочной пары.

Можно также высказать гипотезу о том, что присутствие водорода между кремниевой частицей и молекулой фуллерена является своего рода медиатором переноса возбуждения. Поскольку в литературе отсутствуют надежные данные о процессах адсорбции простейших фуллеренов на кремниевой поверхности, исключая случай атомарно-чистой поверхности в сверхвысоком вакууме [Hamza, Balooch, 1993], где установлено появление ковалентных связей молекул фуллеренов с оборванными связями на Si поверхности, можно предположить в нашем случае модель сил Ван-дер-Ваальса, действующих между пассивированными водородом Si кластерами и молекулами фуллеренов.

Если это так, то характер связи молекул фуллеренов с кремниевыми частицами в сильной степени должен зависеть от поверхностной пассивации. Известно, что возбужденное триплетное состояние фуллерена эффективно дезактивируется триплетным кислородом с переходом последнего в синглетное состояние [Sienkiewicz et al., 2000]. Если этот процесс протекает в непосредственной близости от кремниевых нанокристаллитов, активный кислород будет окислять кремниевые частицы, что приведет к созданию оксидного барьера между фуллереном и нанокристаллитом. Следовательно, перенос энергии окажется заблокированным, и интенсивность ФЛ должна возрасти.

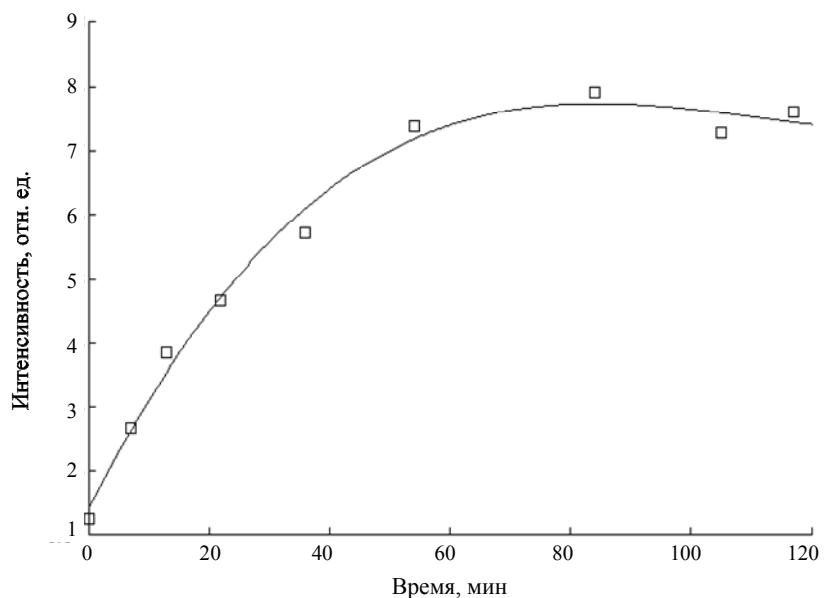
Свидетельством справедливости сказанного является следующая совокупность экспериментальных фактов, показывающих, что при длительном фотовозбуждении композита наночастиц кремния с фуллеренами происходит медленное (в течение десятков минут) увеличение интенсивности люминесцентного сигнала. Любопытно заметить, что эффект восстановления люминесценции наблюдался во всех вариантах композитов: «пористый

кремний-фуллерены», «наночастицы кремния-фуллерены» и «целлюлоза-нанокремний-фуллерены».

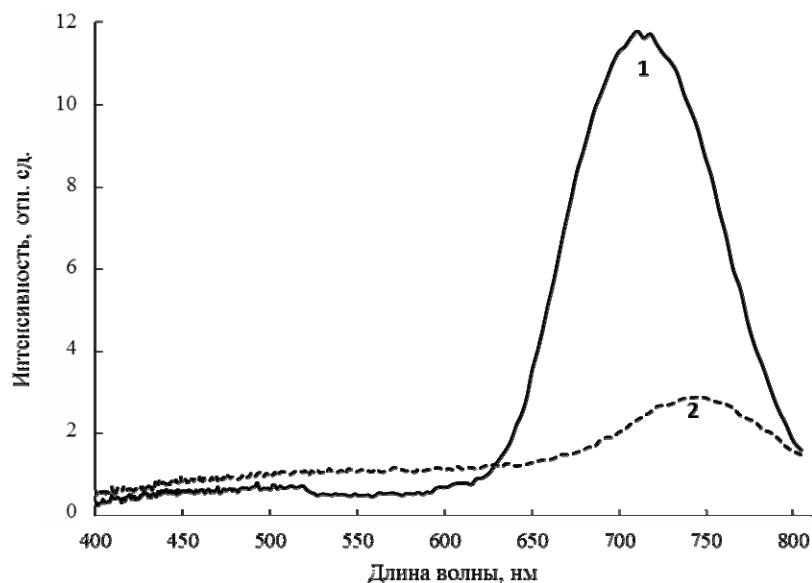
Так, при продолжительном фотовозбуждении на воздухе для композита «пористый кремний-фуллерены» происходит постепенное увеличение интенсивности люминесцентного сигнала нанокompозита с постепенным выходом на стабильный уровень (за ~1 час). Восстановление интенсивности может достигать 100 % от начальной величины люминесцентного сигнала (т. е. до введения фуллеренов). Образование при этом оксидной фазы кремния хорошо детектируется методом ИК-спектроскопии, а также эллипсометрическим методом (в трехкомпонентной системе «среда-пленка-подложка» в модели Бруггемана для оптически изотропных сред).

Для композитов «целлюлоза-нанокремний-фуллерены» наблюдался сходный эффект (рис. 2), однако при этом не было надежно зафиксировано смены пассивации поверхности кремниевых кристаллитов. Поскольку, как мы полагаем, водородная пассивация поверхности кремниевых наночастиц поддерживается молекулами целлюлозы [Pikulev et al., 2012], фуллерены как генераторы синглетного кислорода не могут эффективно окислять кремниевые наночастицы, но могут воздействовать непосредственно на целлюлозную матрицу, приводя к ее деструкции. В конечном счете это приведет к образованию дополнительного количества водорода, который, покрывая поверхность кремниевых наночастиц, уменьшает число поверхностных дефектов, играющих роль центров безызлучательной рекомбинации, что приведет к увеличению интенсивности ФЛ.

Серия исследований люминесцентной активности образцов «целлюлоза-фуллерены» показала, что композит, образованный в результате совместного помола порошка фуллеренов C<sub>60</sub> и МКЦ, обладает слабым ФЛ откликом, в котором преобладает широкая полоса с максимумом при 720 нм (рис. 3, кривая 1). Интенсивность ФЛ была пропорциональна исходной концентрации фракции фуллеренов (от 0.7 до 2.1 мг на 0.3 г порошка МКЦ). При этом исходная фракция целлюлозы в данной спектральной области не люминесцирует.



**Рис. 2.** Кинетика изменения интенсивности люминесцентного сигнала композита «целлюлоза-кремний-фуллерены», полученная по максимуму пика ФЛ при непрерывном воздействии 15 мВт лазерного пучка с длиной волны 325 нм. Точки — экспериментальные значения, кривая — аппроксимация кубическим полиномом



**Рис. 3.** Фотолюминесценция в композите «целлюлоза-фуллерены  $C_{60}$ » (механический помол): 1 — исходное состояние образца; 2 — после обработки в парах воды

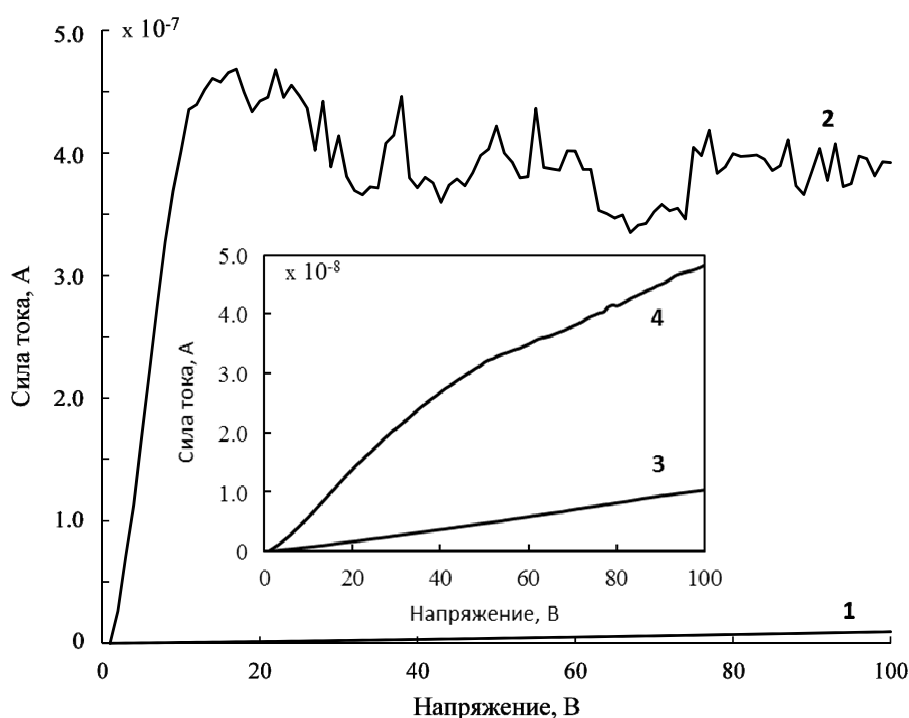
Известно, что фуллерены  $C_{60}$  могут обладать собственной люминесценцией, соответствующей ширине оптической запрещенной зоны 1.8–1.9 эВ, хотя оптические переходы между зонами HOMO и LUMO запрещены по симметрии [Макарова, 2001]. Однако экспериментально люминесценцию наблюдали только в растворах фуллеренов, причем в большинстве экспериментов речь идет о температурах ниже 77K [Palewska et al., 1993].

Порошок фуллеренов таким образом не люминесцирует. Согласно [Kim and Lee, 1992], наблюдаемая при комнатной температуре ФЛ  $C_{60}$  в толуоле имеет широкий пик с максимумом при 720 нм, что вполне согласуется с нашими результатами. Таким образом, проведенные эксперименты показали, что целлюлозная матрица создает условия для появления молекулярной ФЛ фуллеренов в составе композита при комнатной температуре.

Нами также показано, что обработка композита в парах воды приводит к тушению люминесценции фуллеренов (кривая 2 на рис. 3). Возможно, отмеченная ранее роль посредника при переносе возбуждения, которую играют атомы водорода, количество которых увеличивается при диссоциации молекул воды вблизи фуллеренов, приводит к энергообмену между молекулами фуллерена и целлюлозной матрицей. В данном случае это проявляется как формирование дополнительного канала безызлучательной рекомбинации.

Следующая серия экспериментов связана с изучением протекания электрического тока в прессованных таблетках композитов «цел-

люлоза-фуллерены». Сравнение ВАХ совместных размолов с фуллеренами и без них (чистая МКЦ) показало, что с увеличением количества порошка, содержащего  $C_{60}$  (начиная от 5 вес. %), электрическое сопротивление полученного материала уменьшается (рис. 4, кривые 1 и 3). Учитывая, что концентрации фуллеренов в образцах недостаточно для формирования связанной углеродной сетки, интерпретация этого эффекта в рамках ионного механизма проводимости предполагает, что фуллерены могут играть роль активационных центров, облегчающих диссоциацию молекул воды вблизи их поверхности.



**Рис. 4.** ВАХ для размолотой МКЦ до (1) и после (2) обработки водяным паром. На врезке ВАХ композита «целлюлоза-фуллерены  $C_{60}$ » до (3) и после (4) обработки водяным паром при тех же условиях

Для проверки гипотезы о движении ионов гидроксония по сетке водяных мостиков для композита на основе целлюлозной матрицы [Nulsson, Strømme, 2005] проводилось насыщение пористых образцов дистиллированной водой. Воздействие осуществлялось обработкой прессованной таблетки композита в парах воды при температуре  $\sim 40^\circ\text{C}$  с помощью ультразвукового испарителя. Удаление воды из композита осуществлялось помещением образца в вакуум  $\sim 1\text{--}10$  Па при комнатной температуре (вакуумная сушка).

Результаты измерения ВАХ и кинетик релаксации тока свидетельствуют, что при обработке водяным паром проводимость всех образцов возрастает (рис. 4, кривые 2 и 4). При первичной регистрации ВАХ образцов, содержащих воду, появлялись сильные флуктуации тока (рис. 4, кривая 2). Данную феноменологическую кривую для аморфной целлюлозы, обработанной водяным паром, нельзя рассматривать как истинную ВАХ. Измерения с ожиданием релаксации тока на каждой точке ВАХ демонстрировали воспроизводимый

квазилинейный характер зависимости протекающего тока от напряжения, разный по величине и наклону для разных видов образцов (как пример, рис. 4, кривая 4).

В экспериментах по адсорбции водяного пара установлено, что композиты, содержащие фуллерены, обладают меньшей электропроводностью, нежели образцы, содержащие только молекулы целлюлозы. Это можно объяснить в предположении, что фуллерены блокируют поры в целлюлозной матрице, препятствуя как перемещению молекул воды, так и формированию анизотропной структуры водных мостиков.

Для образцов с повышенным содержанием молекул воды при протекании ионного тока при любом новом положении проводящих электродов первоначально наблюдаются сильные флуктуации тока, которые со временем исчезают. Наличие таких флуктуаций позволяет говорить о неустойчивости каналов зарядопереноса, которые, по всей видимости, формируются молекулами связанной в пористом слое воды. При этом в процессе зарядопереноса происходит достаточно медленная перестройка соответствующих водных мостиков, по которым осуществляется перенос ионов гидроксония. Таким образом, формируется упорядоченное расположение молекул воды внутри мезопористой структуры образцов, которое изменяется при изменении расположения образца относительно электродов. Вполне вероятно, что медленный характер формирова-

ния проводящей сетки связан не только с перемещением молекул воды, но и фрагментов молекул целлюлозы, подвижность которых косвенно была подтверждена исследованиями диэлектрических спектров наших образцов.

### **Заключение**

Таким образом, приведенные результаты исследований композитов, содержащих кремниевые наночастицы и/или фуллерены в пористой матрице, с помощью спектроскопических и электрофизических методов показали, что в рассмотренных композитных материалах активно идут процессы энерго- и зарядопереноса, которые определяют оптические и электрические характеристики исследуемых материалов. Изменяя состав и структуру фракций, можно добиться вариации физических свойств композитов. Учитывая, что все рассмотренные материалы могут быть переведены в порошкообразное состояние либо в коллоидный раствор, открываются широкие перспективы их использования в гелях, золях, в контакте с живыми организмами. Влияние атмосферных газов и влаги на проводимость пористых материалов может быть с успехом использовано в компактных и недорогих датчиках влажности и детекторах газа [Пикулев и др., 2015].

*Авторы выражают благодарность Р. Н. Осауленко за предоставленную возможность использования оборудования при подготовке объектов исследований.*

### **Литература**

1. Асланов Л. А., Фетисов Г. В., Ищенко А. А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. М.: Физматлит, 2011. 648 с.
2. Макарова Т. Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов. Обзор // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35, № 3. С. 257–293.
3. Пикулев В. Б., Прокопович П. Ф., Гуртов В. А. Влияние озона на зарядоперенос в микрокристаллической целлюлозе // Уч. зап. Петрозаводского государственного университета. 2015. Т. 2 (148). С. 77–81.
4. Dufresne A., Thomas S., Pothan L. A., Grossman R. F., Nwabunma D. Biopolymer nanocomposites: processing, properties, and applications. Wiley, 2013. 691 p.
5. Hamza A. V., Balooch M. The chemisorption of C<sub>60</sub> on Si(100)–(2 × 1) // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 201, No 5–6. P. 404–408.
6. Hory M., Hérino R., Ligeon M., Muller F., Gaspard F., Mihalcesku I., Vial J. Fourier transform IR monitoring of porous silicon passivation during post-treatment such as anodic oxidation and contact with organic solvents. Thin Solid Films. 1995. V. 255, No 1–2. P. 200–203.
7. Kim D., Lee M. Observation of fluorescence emission from solutions of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> and measurement of their excited-state lifetimes // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 4429–4430.
8. Kondo T. The assignment of IR absorption bands due to free hydroxyl groups in cellulose // Cellulose. 1997. No 4. P. 281–292.

9. Kuzmany H., Winkler R., Pichler T. Infrared spectroscopy of fullerenes // J. Phys.: Condens. Matter. 1995. V. 7. P. 6601–6624.
10. Kuznetsov S. N., Pikulev V. B., Gardin Yu. E., Klimov I. V., Gurtov V. A. Nonradiative processes and luminescence spectra in porous silicon // Phys. Rev. B. 1995. V. 51, No 3. P. 1601–1604.
11. Kuznetsov S. N., Volkova T. O., Pikulev V. B., Saren A. A., Gardin Yu. E., Gurtov V. A. Porous silicon versus its composite with C<sub>60</sub>: testing in vitro // Phys. Status Solidi A. 2009. V. 206, No 6. P. 1352–1355.
12. Nilsson M., Strømme M. Electrodynamic Investigations of Conduction Processes in Humid Microcrystalline Cellulose Tablets // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 5450–5455.
13. O'Connor R. T., Du Pre E., Mitcham D. Application of infrared absorption spectroscopy to investigations of cotton and modified cottons // Part I. Physical and crystalline modification and oxidation. Text. Res. S. 1958. V. 28, No 5. P. 382–392.
14. Palewska K., Sworakowski J., Chojnacki H., Meister E. C., Wild U. P. A photoluminescence study of fullerenes: total luminescence spectroscopy of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 12167–12172.
15. Pikulev V. B., Kuznetsov S. N., Kuznetsov A. S., Saren A. A., Gurtov V. A. Singlet oxygen inhibits nonradiative defects in porous silicon // Phys. Status Solidi A. 2009. V. 206, No 6. P. 1268–1272.
16. Pikulev V., Loginova S., Gurtov V. Luminescence properties of silicon-cellulose nanocomposite // Nanoscale Research Letters. 2012. V. 7. P. 426:1–6.
17. Sienkiewicz A., Garajt S., Bialkowska-Jaworska E., Forrot L. Singlet Oxygen Generation by C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> – an ESR Study // Electronic Properties of Novel Materials – Molecular Nanostructures, edited by H. Kuzmany. 2000. P. 63–66.

# АКЦЕССОРНЫЕ ШПИНЕЛИДЫ – КАК ИНДИКАТОРЫ МАГМАТИЧЕСКИХ И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

З. П. Рыбникова

*Институт геологии КарНЦ РАН, zoya\_rybnikova@mail.ru*

*В данной работе показаны результаты комплексного изучения акцессорных шпинелидов из архейских коматиитов Юго-Восточной Фенноскандии. По вариации химического состава шпинелидов оценены условия кристаллизации и метаморфических преобразований минеральных фаз. Установлено, что содержания трехвалентных катионов ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) в ядрах изучаемых шпинелидов близки к концентрациям в первичных хромитах, при этом распределение редких и редкоземельных элементов соответствует метаморфически измененным фазам. Описан механизм метаморфического преобразования шпинелей в коматиитах, происходящий в две стадии со сменой восстановительной обстановки на окислительную. Сформулированы задачи дальнейшего аналитического изучения природных минералов группы хромита-магнетита.*

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** шпинелиды, коматииты, метаморфизм.

## Введение

Изучение шпинелидов  $(Mg, Fe^{2+})(Cr, Al, Fe^{3+})_2O_4$  (минералов группы хромитов-магнетитов) является информативным инструментом для реконструкции РТ-параметров магмогенерации и кристаллизации ультраосновных расплавов [Barnes, 1998; Pagé, Barnes, 2009]. Реальная структура и физические свойства шпинелей определяются условиями кристаллизации, а химический состав катионной подсистемы шпинелидов коррелирует с химическим составом вмещающих пород. Дополнительным аргументом в пользу использования шпинелидов в качестве палеотермометров и барометров является хорошая сохранность при метаморфических преобразованиях пород на уровне зеленосланцевой – эпидот-амфиболитовой фации метаморфизма первичных шпинелидов в виде реликтовых ядер в крупных кристаллах вторичных хроммагнетит-магнетитов [Barnes, 1998, 2000; Barnes, Roeder, 2001].

В данной работе приводится обсуждение результатов изучения кристаллов шпинелидов в ультрамафитах: изучен химический состав зональных шпинелидов и оценены связи химического состава с процессами кристаллизации силикатного расплава и с метаморфическими преобразованиями пород.

Объектом изучения являлись породы коматиитового ряда. Это магматические горные породы ультраосновного – основного состава ( $SiO_2 = 35\text{--}52$  мас.%), имеющие высокие содержания магния (более 18 мас.%) и низкие концентрации щелочных металлов ( $Na_2O + K_2O < 2$  мас.%) и титана (менее 1 мас.%) [Le Bas, 2000; Arndt et al., 2008].

В результате изменения коматиитов (при метаморфизме) минеральный парагенез может быть существенно замещен. Преобладают следующие схемы перекристаллизации: оливин → замещается серпентином, магнетитом, хлоритом; пироксен → тремолитом, актинолитом, хлоритом; хромшпинель → хроммагнетитом-магнетитом [Arndt et al., 2008]. Важно отметить, что коматииты достаточно широко распространены в пределах архейских зеленокаменных поясов, как Карельского кратона [Светов, 2005], так и древних кратонов Земли [Arndt et al., 2008].

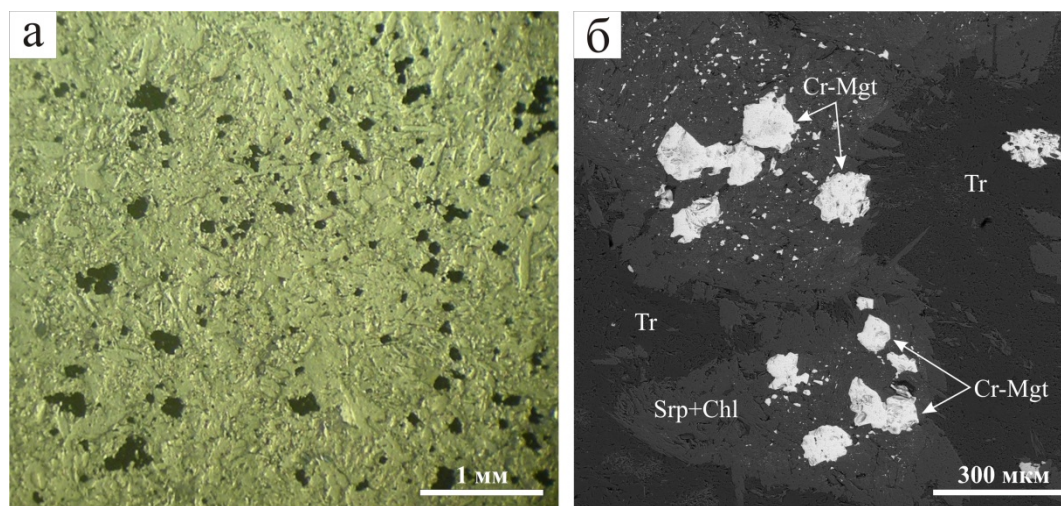
В данной работе использовались материалы по реперным зеленокаменным структурам Юго-Восточной части Фенноскандинавского щита. Изучаемые породные серии формируют стратифицированные лавовые толщи, состоящие из лавовых потоков различной структуры и мощности (от 1 до 10–15 м) в переслаивании

с туфами и реже осадочными породами. Время формирования вулканитов находилось в интервале 3.0–2.7 млрд лет [Puchtel et al., 1998; Светов, 2005; Rapunen et al., 2009; Арестова и др., 2012].

Акцессорные шпинелиды в рамках данного исследования изучались нами в маломощных лавовых потоках коматиитов (мощностью менее 5 м), которые имеют слабо проявленную дифференциацию. В лавах выделяются сверху и снизу зоны закалки, в кровле потока присутствуют автобрекчии, в основании – кумулятивные зоны. Спинифекс-структура в таких потоках присутствует редко. Оливиновые кумуляты в подобных потоках могут быть представлены орто-мезокумулятами.

Породы изменены в условиях зеленосланцевой – эпидот-амфиболитовой фации метаморфизма в данных интервалах давлений и температур:  $P = 2\text{--}4$  кбар и  $T < 540$  °С в районе Ведлозерско-Сегозерского зеленокаменного пояса (Центральная Карелия) и  $P = 4\text{--}10$  кбар и  $T = 530\text{--}640$  °С в районе Гимолы-Костомукшского зеленокаменного пояса (СЗ Карелия) [Володичев и др., 2002]. Минеральный парагенез изучаемых пород представлен вторичными минералами: серпентин-тремолит-хлорит-эпидот-магнетит и карбонат (рис. 1).

Шпинелиды в коматиитах представлены как единичными зернами хроммагнетитов-магнетитов, так и их скоплениями. Зерна имеют размеры от первых микрон (магнетиты) до 300 мкм (хроммагнетиты) [Рыбникова и др., 2014].



**Рис. 1.** Оптическое (а) и электронно-микроскопическое (детектор – BSE) (б) изображение шлифа коматиитов. (а) – зеленый серпентин-амфибол-хлоритовый матрикс и черные зерна магнетитов (мелкие) и хроммагнетитов (более крупные); (б) – Cr-Mgt – хроммагнетит, Tr – тремолит, Srp – серпентин, Chl – хлорит

#### Методы исследования шпинелидов

Исследование шпинелидов включало в себя комплекс физико-химических методов. Изучение морфологии и химического состава проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) VEGA II LSH (фирмы Tescan) с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350 (фирмы Oxford instruments) (W-катод, 20 кВ, время сканирования – 90 сек). Рамановские спектры шпинелидов были получены на дисперсионном Раман-спектрометре Nicolet Almega XR (возбуждение лазером 532 нм). Локальное изучение химического состава минеральных агрегатов (содержания редких и редкоземельных эле-

ментов) выполнялось методом лазерного испарения LA-ICP-MS с использованием приставки лазерной абляции UP-266 Macro (New Wave Research), дополняющей квадрупольный масс-спектрометр (X-SERIES 2 Terhmo Scientific) (детально методика описана в статье [Светов и др., 2015]). Все исследования были выполнены на базе центра Коллективного пользования ИГ КарНЦ РАН.

#### Результаты

Детальные исследования проб на сканирующем электронном микроскопе позволили выделить в изучаемых породах несколько генераций шпинелидов. Наиболее широко

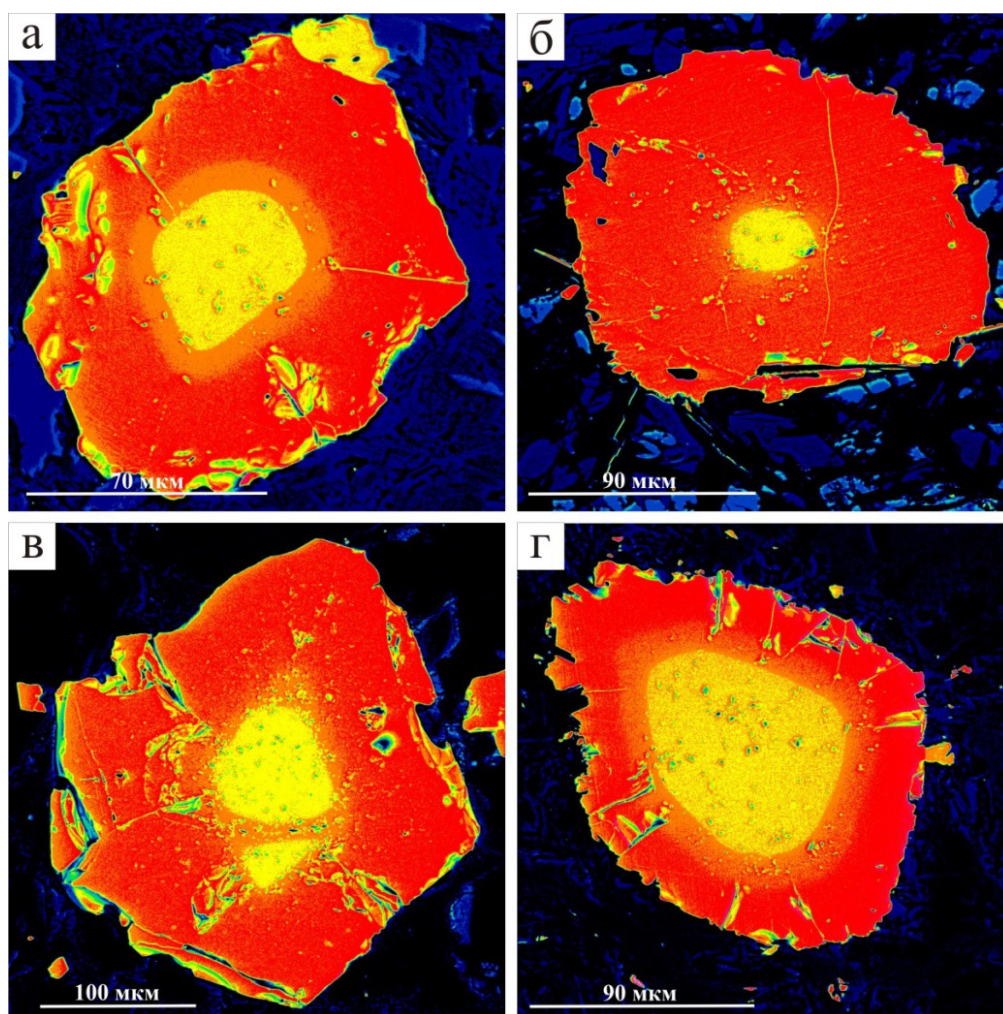


распространены в изучаемых коматиитах поздние шпинели, они представлены метаморфическими магнетитами (пылевидные идиоморфные кристаллы размером от 1 до 30 мкм) [Рыбникова и др., 2014].

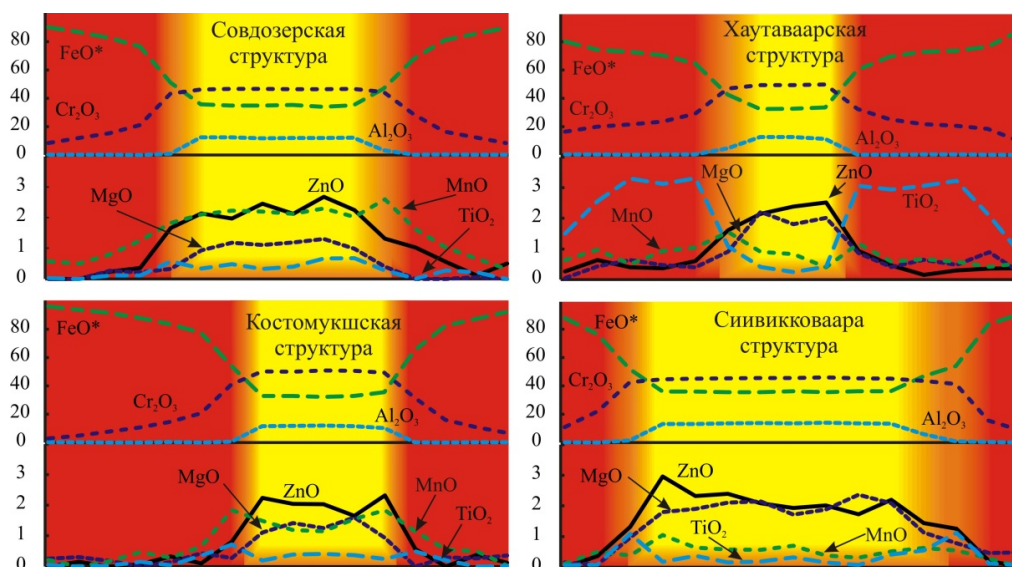
Ранняя генерация шпинелидов сохранилась в меньшем объеме. Зерна представлены гипидиоморфными кристаллами шпинели размером от 70 до 300 мкм (рис. 2) и реже мультиагрегатными скоплениями ксеноморфных кристаллов. Зерна ранней генерации шпинелидов визуально четко отличаются от прочих наличием внутренней зональности (существованием ядер), при этом ядра не всегда полностью сохраняются (сохраняются фрагменты ядер (рис. 2, в)). Кристаллы пересекаются многочисленными трещинами, по которым развивается актинолит и тремолит, имеют частично корродированные участки, как во внутренней части зерен (ядрах), так и на

внешних границах, имеют многочисленные вторичные включения, что отражает поздние реакционные процессы перекристаллизации [Рыбникова, Светов, 2014; Рыбникова и др., 2014; Рыбникова, 2015; Чаженина и др., 2015]. Внутренняя зональность шпинелидов обусловлена изменением химического состава кристаллов от центра к краю (рис. 3). Выделяются следующие зоны: реликтовые ядра, кайма ядер и магнетитовая оторочка.

По химическому составу четко выраженные реликтовые ядра обогащены хромом и алюминием ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  45–52 мас.%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10–13 мас.%), кайма ядер имеет содержания хрома и алюминия несколько ниже ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  33–45 мас.%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  < 6 мас.%), магнетитовая оторочка обеднена данными компонентами, но обогащена железом ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на краях зерна достигает 5–10 мас.%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  90–95 мас.%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  < 1 мас.%).



**Рис. 2.** Электронно-микроскопические (СЭМ) изображения зерен шпинелидов с реликтовыми ядрами из архейских коматиитов следующих структур: а – Совдозерской, б – Хаутаваарской, в – Костомукшской, г – Сиивикковаара. Детектор – BSE

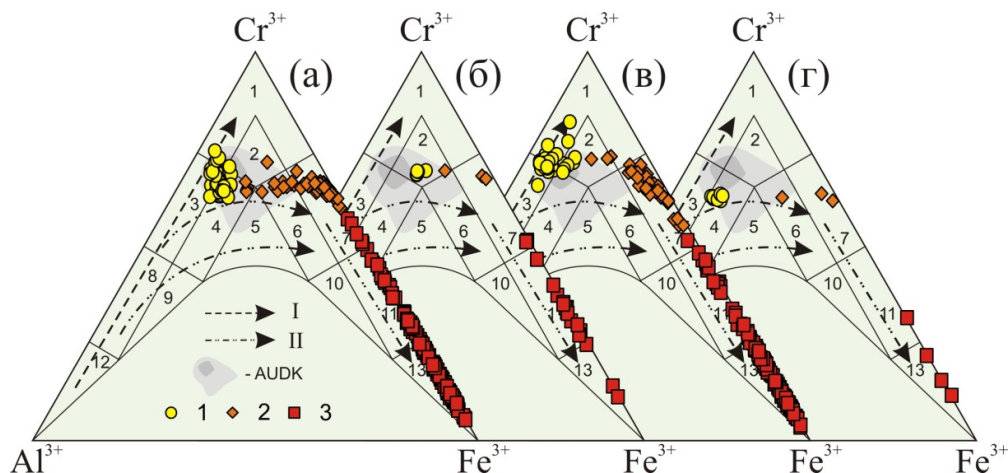


**Рис. 3.** Вариации химического состава по профилям через зерна первично-магматических шпинелидов из коматиитов изучаемых структур. Области зерен отмечены цветом: желтая – ядро, оранжевая – край ядра, красная – внешняя оторочка зерен (диаметр зерен от 100 до 280 мкм)

Рассматривая геохимическую характеристику зерен, можно отметить, что на классификационной диаграмме Павлова (рис. 4) [Павлов, 1949] реликтовые ядра зерен шпинелидов отвечают по составу хромит-алюмохромит-субферриалюмохромиту и совпадают с трендом эволюционного развития первично магматической шпинели. А изменения химических составов шпинелидов к краю зерна совпадают с вторичными трендами метаморфических преобразований [Рыбникова, Светов, 2014; Рыбникова и др.,

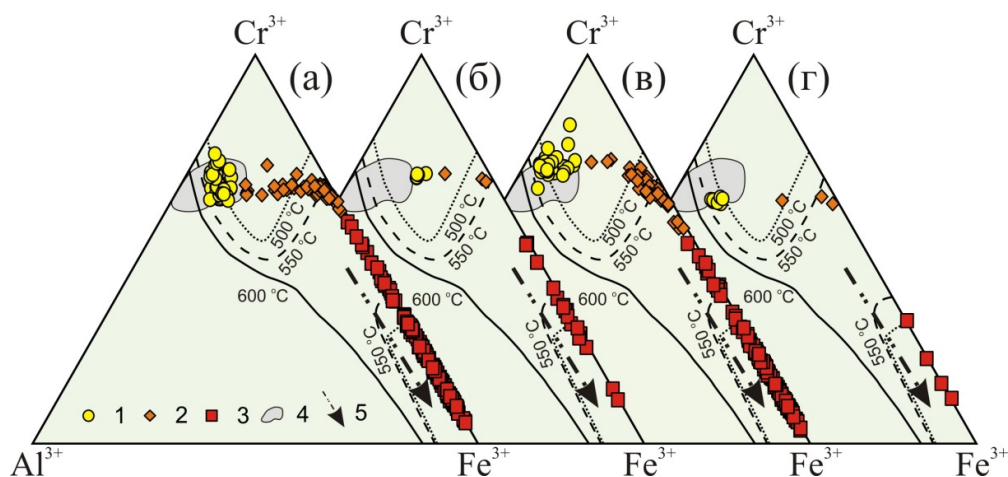
2014; Рыбникова, 2015; Чаженигина и др., 2015].

На тройной диаграмме  $Al^{3+}-Cr^{3+}-Fe^{3+}$  (рис. 5) [Sack, Ghiorso, 1991; Barnes, 2000] составы ядер лежат в области составов первичных хромитов, метаморфизованных при температурах амфиболитовой фации 500–550 °С. Эти температуры по Барнсу [Barnes, 2000] являются предельными для сохранения первичного состава шпинелей. Что свидетельствует о том, что состав ядерных частей шпинелидов максимально близок к первичным составам.



**Рис. 4.** Составы шпинелидов из коматиитов изучаемых зеленокаменных структур (а – Совдозерской, б – Хаутаваарской, в – Костомукшской, г – Сиивикковаара) на классификационной диаграмме Н. В. Павлова. Условные обозначения: 1 – ядро, 2 – переходная зона, 3 – краевая зона, I – первичный тренд дифференциации шпинели в верхней мантии, II – вторичные тренды метаморфических преобразований в коровых условиях [Перевозчиков и др., 2004]. AUDK – поле шпинелидов из Al-недеплетированных коматиитов [Arndt et al., 2008]





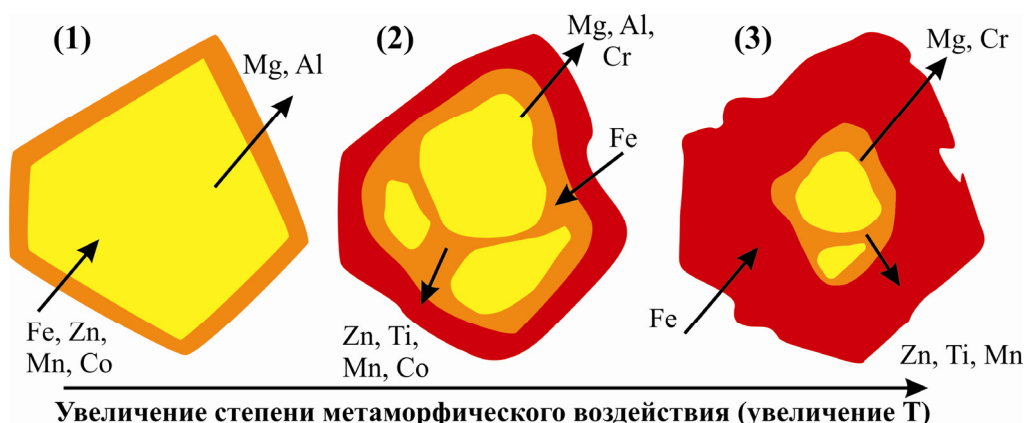
**Рис. 5.** Пределы устойчивости шпинелей, определенные для хромита и магнетита на классификационной диаграмме  $Al^{3+}-Cr^{3+}-Fe^{3+}$  (рассчитанные в равновесии с оливином  $F0_{90}$ ) [Barnes, 2000]. Условные обозначения: 1 – ядро, 2 – переходная зона, 3 – краевая зона, стрелка указывает направление метаморфических преобразований шпинелидов, изучаемых зеленокаменных структур: а – Совдозерской, б – Хаутаваарской, в – Костомукшской, г – Сиивикковаара

Содержание трехвалентных катионов (таких как  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) в ядрах изучаемых шпинелидов близко к концентрациям данных катионов в первичных хромитах, но при этом содержания двухвалентного  $Mg^{2+}$  – низкое. Изменение составов кайм зональных шпинелидов характеризуется уменьшением  $Cr^{3+}$  и увеличением содержания  $Fe^{3+}$  и соответствует тренду метаморфических изменений хромитов по Барнсу [Barnes, 2000].

Распределение микроэлементов также соответствует метаморфическим изменениям. Зональные хромиты характеризуются повышенным содержанием  $ZnO$  (1.3–4.3 мас.%) и  $MnO$  (0.5–2.7 мас.%) в ядрах, которое

постепенно уменьшается в кайме. Ряд авторов считает, что высокое содержание  $ZnO$  (2.5 %) типично для метаморфизованных хромитов амфиболитовой фации [Barnes, 2000; Wang et al., 2008; S ntti et al., 2010], некоторые – что они имеют первичное магматическое происхождение [Groves et al., 1977; Liipo et al., 1995; Saumur, Hattori, 2013].

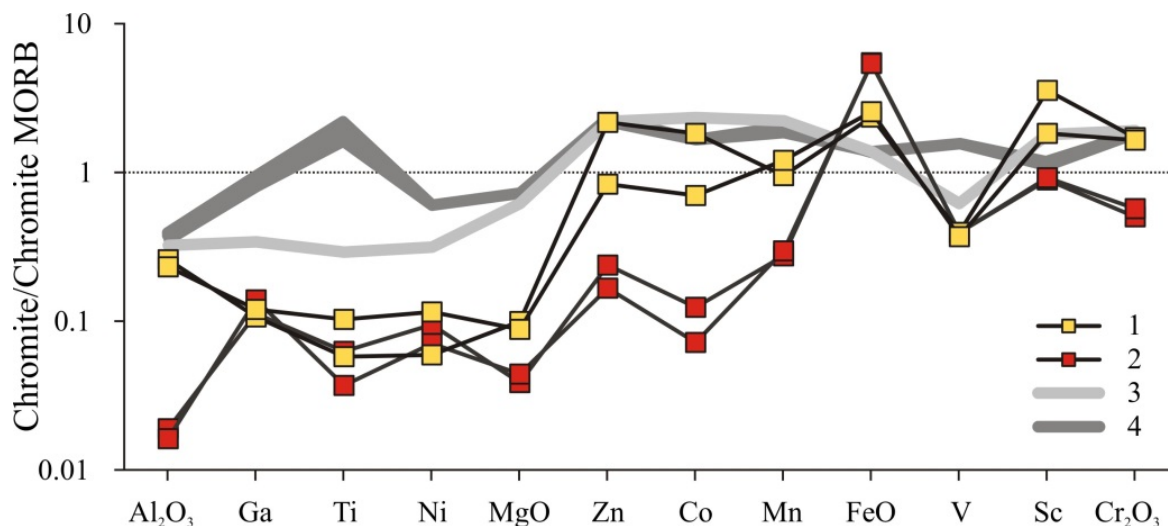
Таким образом, на начальном (или высокотемпературном) этапе метаморфических преобразований при разрушении оливинов в присутствии восстановительных флюидов происходит высвобождение  $Zn$  и  $Mn$  и его вхождение в хромиты, где они замещают  $Mg$ , возможно,  $Ni$  (рис. 6).



**Рис. 6.** Обобщенная схема химического изменения шпинелидов в ходе метаморфического преобразования архейских коматиитов изучаемых структур. Цифрами в скобках показаны этапы перекристаллизации зерен: 1 – образование хром-магнетитовой каймы, 2 – формирование гетерогенной внутренней структуры с зональными ядрами, 3 – консервация реликтовых ядер. Стрелками показаны направления выноса и привноса химических элементов. Цветами отмечены зоны контрастных химических составов шпинели

Второй этап метаморфических преобразований при более низких температурах и окислительных обстановках инициирует образование магнетитовой каймы, обедненной всеми микроэлементами, кроме Ni, что, возможно, связано с более низкой скоростью диффузии Ni по сравнению с Zn и Mn, содержание которых в кайме закономерно уменьшается.

На спайдердиаграмме (рис. 7) наблюдается наличие Zn-Co-Mn положительной аномалии и для ядер, и частично для каймы, что является характеристическим признаком метаморфических преобразований. Сходство распределения микроэлементов в ядре и кайме (одинаковое содержание V и Ga) еще раз подтверждает тот факт, что состав первичных хромитов даже в наиболее сохранившихся ядрах был значительно изменен в результате метаморфизма.



**Рис. 7.** Спайдерграммы распределения основных, редких и редкоземельных элементов в шпинелидах из коматиитов Костомукшской структуры (1 – ядро, 2 – кайма зерна), офиолитов Кубы (3) (Tres Amigos and Rupertina; CCFS/GEMOC unpublished data) и коматиитов Западной Австралии (4) [Yao, 1999]. Нормированы на составы шпинелидов MORB [Pagé and Barnes, 2009]

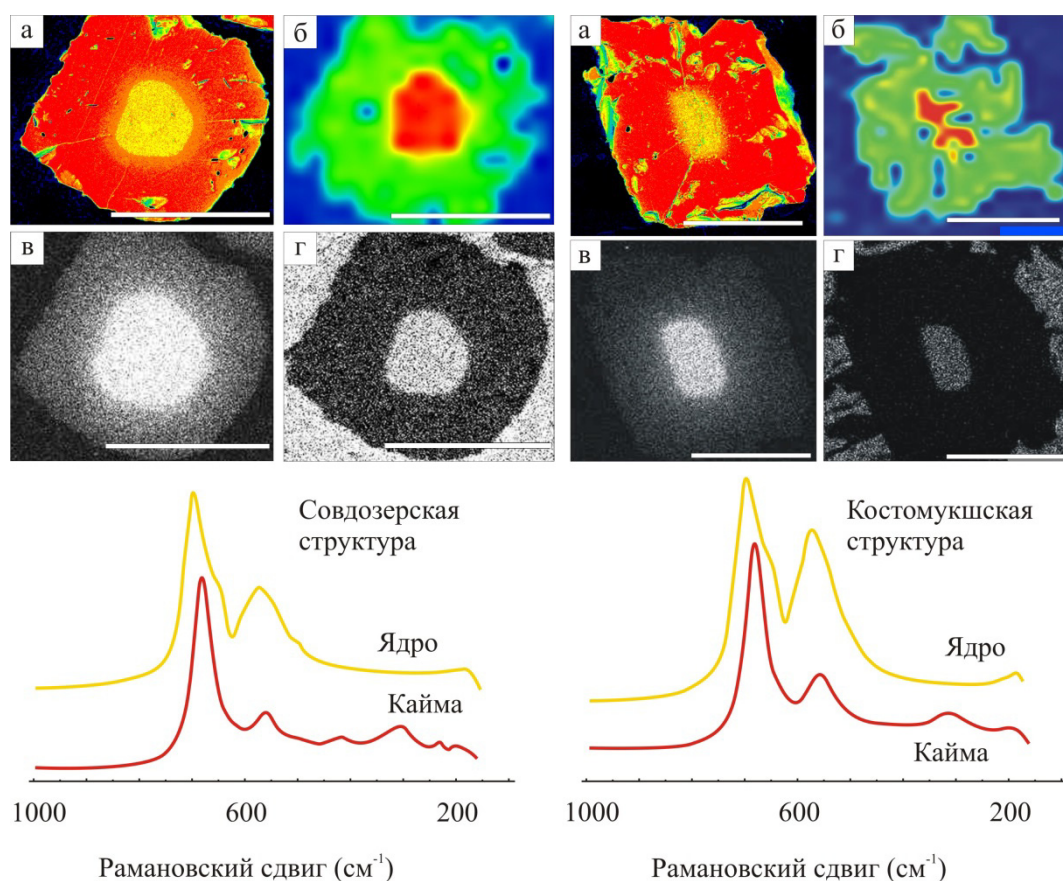
Методом рамановской спектроскопии изучена зональность зерен шпинелидов [Чаженина и др., 2015]. Рамановские спектры каймы зональных зерен шпинелидов соответствуют магнетиту, ядра – алюмохромиту (рис. 8). Вариации параметров рамановских спектров в зависимости от состава твердых растворов шпинелидов хорошо согласуются с результатами, полученными методом сканирующей электронной микроскопии. Анализ корреляционных рамановских карт, построенных по алюмохромиту (рис. 8), позволил выявить дефекты зерен, по которым развиваются вторичные минералы и метаморфически измененные участки, как во внутренней части, так и по внешним границам зерна.

#### Решенные и нерешенные задачи

В ходе детального исследования акцессорных шпинелидов из архейских коматиитов удалось выявить существование нескольких

поколений акцессорных фаз: поздние магнетиты и ранние крупные зерна хроммагнетитов-магнетитов. С помощью СЭМ в кристаллах ранней генерации установлены реликтовые ядра шпинелидов в крупных зернах хроммагнетита-магнетита. Установленные реликты по химическому составу близки к первичным хромитам (имеют высокие содержания хрома и алюминия), однако низкие концентрации магния и высокие – цинка, говорят об их изменениях в результате метаморфических преобразований.

В результате проведенных исследований удалось установить два этапа метаморфических преобразований шпинелидов ранней генерации, описываемые сменой восстановительных обстановок на окислительные. Использование метода СЭМ и рамановского картирования кристаллов шпинелидов позволяет более детально подойти к интерпретации их морфологического и химического состава.



**Рис. 8.** Зональные зерна первично магматических шпинелидов из коматиитов Совдозерской и Костомукшской структур: а – электронно-микроскопическое изображение; б – рамановская карта, построенная по алюмохромиту; в – карта распределения хрома; г – карта распределения алюминия. Масштабная линейка соответствует 100 мкм

Однако наряду с этим все же остались вопросы, которые хотелось бы решить в дальнейшем. Не до конца понятен механизм перераспределения цинка и магния и очередность катионной перестройки в кристаллах шпинели в ходе метаморфической перекристаллизации. Какова была роль «реагентов» (флюида, воды) в данном процессе? Какова связь (обмен катионами) между преобразованиями шпинелидов и перестройкой силикатной матрицы? Какова была «реальная» структура кри-

сталлов шпинелидов, и какая она стала после всех изменений?

Автор выражает благодарность к. г.-м. н. С. Ю. Чаженгиной за содействие и большой вклад в проведение исследований, а также сотрудникам лаборатории геохимии, четвертичной геологии и геоэкологии ИГ КарНЦ РАН.

Работа выполнена в рамках госзадания ИГ КарНЦ РАН (№ гос. рег. темы АААА-А18-118020290085-4).

## Литература

1. Арестова Н. А., Чекулаев В. П., Матвеева Л. В., Кучеровский Г. А., Лепёхина Е. Н., Сергеев С. А. Новые данные о возрасте архейских пород Водлозерского домена (Балтийский щит) и их значение для геодинамических реконструкций // Доклады Академии наук. 2012. Т. 442, № 1. С. 67–73.
2. Володичев О. И., Кулешевич Л. В., Кузенко Т. И. Эндогенные режимы метаморфизма в различных геодинамических обстановках докембрия Карелии // Рукописный науч. отчет, ИГ КарНЦ РАН. 2002. 187 с.
3. Павлов Н. В. Химический состав хромшпинелидов в связи с петрографическим составом пород ультраосновных интрузивов // Труды Ин-та геол. наук. Сер. руд. месторожд. 1949. Вып. 103, № 3. 88 с.
4. Перевозчиков Б. В., Плотников А. В., Макеев Т. Т. Природа вариаций состава рудной и акцессорной хромшпинели ультрабазитового массива

Сыум-Кей (Полярный Урал) // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: науч. чтения памяти П. Н. Чирвинского. Вып. 6. Пермь: Перм. ун-т, 2004. С. 170–180.

5. Рыбникова З. П. Реликты первично магматических аксессуарных шпинелидов в архейских коматиитах восточной Фенноскандии // Труды КарНЦ РАН. 2015. № 7. С. 149–163.

6. Рыбникова З. П., Светов С. А. Геохимия аксессуарных хромитов из мезоархейских коматиитов Центральной Карелии (на примере Совдозерской структуры) // Труды КарНЦ РАН. 2014. № 1. С. 158–166.

7. Рыбникова З. П., Светов С. А., Вревский А. Б., Климовская Е. А., Чаженгина С. Ю. Аксессуарные хромшпинелиды из мезоархейских коматиитов Фенноскандинавского щита // Литосфера. 2014. № 6. С. 22–44.

8. Светов С. А. Магматические системы зоны перехода океан-континент в архее восточной части Фенноскандинавского щита. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2005. 230 с.

9. Светов С. А., Степанова А. В., Чаженгина С. Ю., Светова Е. Н., Михайлова А. И., Рыбникова З. П., Парамонов А. С., Утицина В. Л., Колодей В. С., Эхова М. В. Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов // Труды КарНЦ РАН. 2015. № 7. С. 54–73.

10. Чаженгина С. Ю., Рыбникова З. П., Светов С. А. Сканирующая электронная микроскопия и рамановская спектроскопия как комплекс методов для исследования зональности минералов (на примере шпинелидов архейских коматиитов) // Записки РМО. 2015. № 6. С. 94–106.

11. Arndt N. T., Leshner C. M., Barnes S. J. Komatiite. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. 467 p.

12. Barnes S. J. Chromite in komatiites, I. Magmatic controls on crystallization and composition // Journal of Petrology. 1998. V. 39. P. 1689–1720.

13. Barnes S. J. Chromite in komatiites, II. Modification during greenschist to mid-amphibolite facies metamorphism // Journal of Petrology. 2000. Vol. 41. P. 387–409.

14. Barnes S. J., Roeder P. L. The range of spinel compositions in terrestrial mafic and ultramafic rocks // J. Petrol. 2001. V. 42. P. 2279–2302.

15. Groves D. I., Barrett F. M., Binns R. A., McQueen K. G. Spinel phases associated with

metamorphosed volcanic-type iron-nickel sulfide ores from Western Australia // Econ. Geol. 1977. V. 72. P. 1224–1244. Doi: 10.2113/gsecongeo.72.7.1224.

16. Le Bas M. J. IUGS Reclassification of the high-Mg and picritic volcanic rocks // J. Petrol. 2000. V. 41. P. 1467–1470.

17. Liipo J. P., Vuollo J. I., Nykanen V. M., Piirainen T. A. Zoned Zn-rich chromite from the Naataniemi serpentinite massif, Kuhmo greenstone belt, Finland // The Canadian Mineralogist. 1995. V. 33, No 3. P. 537–545.

18. Pagé P., Barnes S. J. Using trace elements in chromites to constrain the origin of podiform chromitites in the Thetford Mines Ophiolite, Quebec, Canada // Economic Geology. 2009. V. 104, No 7. P. 997–1018.

19. Papunen H., Halkoaho T., Luukkonen E. Archaean evolution of the Tipasjärvi-Kuhmo-Suomussalmi Greenstone Complex, Finland // Bulletin of the Geological Survey of Finland. 2009. V. 403. 68 p.

20. Puchtel L. S., Hofmann A. W., Mezger K. et al. Oceanic plateau model continental crustal growth in the Archaean: A case study from Kostomuksha greenstone belt, NW Baltic Shield // Earth Planet. Sci. Lett. 1998. V. 155. P. 57–74.

21. Sack R. O., Ghiorso M. S. Chromian spinels as petrogenetic indicators: Thermodynamic and petrological applications // Am. Mineral. 1991. V. 76. P. 827–847.

22. Saumur B. M., Hattori K. Zoned Cr-spinel and ferritchromite alteration in forearc mantle serpentinites of the Rio San Juan Complex, Dominican Republic // Mineral. Mag. 2013. V. 77, No 1. P. 117–136. Doi: 10.1180/minmag.2013.077.1.11.

23. Sääntti J., Kontinen A., Sorjonen-Ward P., Johanson B., Pakkanen L. Metamorphism and Chromite in Serpentinized and Carbonate-Silica-Altered Peridotites of the Paleoproterozoic Outokumpu-Jormua Ophiolite Belt, eastern Finland // International Geology Review. 2010. V. 48, No 6. P. 494–546. DOI: 10.2747/0020-6814.48.6.494

24. Wang J., Hattori K. H., Li J. P., Stern C. Oxidation state of Paleozoic subcontinental lithospheric mantle below the Pali Aike // Lithos. 2008. V. 105. P. 98–110.

25. Yao S. Chemical composition of chromites from ultramafic rocks: application to mineral exploration and petrogenesis. (PhD thesis) Macquarie University, Sydney. 1999. 174 p.



# ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В КВАРЦЕ: ГЕНЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ

Е. Н. Светова

*Институт геологии КарНЦ РАН, ensvetova@igkrc.ru*

*В статье рассматриваются результаты изучения элементов-примесей в жильном и породообразующем кварце, отражающие их генетическое и практическое значение на примере изученных объектов Карелии. По данным прецизионного LA-ICP-MS анализа выявлена геохимическая спецификация кварца различного генезиса, связанная с наличием в нем ультрамелких минеральных твердых и флюидных включений, отражающих «геохимический фон» определенной минералообразующей среды. Показана возможность использования данных об элементах-примесях в кварце для определения источников сноса терригенного материала, слагающего кварцевые конгломераты. Приводятся результаты изучения элементов-примесей в галечном кварце из конгломератов в связи с возможностью его использования для получения кварцевых концентратов высокой чистоты.*

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** кварц, элементы-примеси, геохимия, кварцевое сырье, обогащение.

## **Введение**

Кварц относится к наиболее распространенным минералам земной коры, встречается в большинстве магматических, метаморфических и осадочных горных пород, является составной частью пегматитов и гидротермальных жил. Несмотря на природную чистоту, кварц всегда, хоть и в малых количествах, содержит широкий набор элементов-примесей, обусловленный условиями его кристаллизации. Многочисленные материалы исследований геохимии кварца свидетельствуют о возможности использования элементов-примесей в кварце в качестве индикаторов условий формирования разновозрастных магматических и гидротермальных систем; критериев золотого и вольфрамового оруденения и др. [Новгородова и др., 1984; Юргенсон, 1984; Ляхович, 1991; Гетманская, Раков, 1998; Гурбанов и др., 1999; Томиленко и др., 2008; Сао et al., 2010; Суставов и др., 2017 и др.]. Область практического интереса к элементам-примесям в кварце связана, прежде всего, с использованием кварцевых продуктов в полупроводниковой, светотехнической, оптической и других важнейших отраслях промышленности [Серых и др., 2003;

Бурьян и др., 2007; Аксенов и др., 2015]. В данном случае концентрация элементов-примесей (алюминия, калия, натрия, титана, лития и др.) является важным критерием при качественно-технологической оценке кварцевого сырья. К важным задачам исследований в настоящее время относятся выявление среди различных минералого-технологических типов кварца особо чистых разновидностей и повышение эффективности методов обогащения кварцевого сырья.

Известно, что элементы-примеси в кварце могут быть неструктурными (входить в состав минеральных твердых и газовой-жидких включений) и структурными (входить в кристаллическую решетку кварца). Для определения валового содержания (структурных и неструктурных) элементов-примесей в кварце используются химико-спектральный, атомно-абсорбционный, электронно-зондовый и другие виды анализов. В современных аналитических лабораториях для этой цели активно применяется метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), позволяющий с высокой точностью определять большой набор элементов с низкими и ультранизкими

пределами обнаружения. Анализировать состав индивидуальных твердых включений позволяет метод микрозондового анализа, состав газовой-жидких включений – методы хроматографии, рамановской спектроскопии. Элементы-примеси, находящиеся в кристаллической решетке, фиксируются, главным образом, методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и инфракрасной спектроскопии. В структуру кварца преимущественно могут входить такие элементы как Al, Ti, Ge, Fe, изоморфно замещающие Si в кремнекислородных тетраэдрах, а также H, Li, Na, K, выступающие в качестве ионов-компенсаторов. Метод ЭПР позволяет проводить селективную регистрацию структурных дефектов и оценивать их концентрацию. Инфракрасная спектроскопия является эффективным методом изучения водородсодержащих структурных примесей в кварце. Косвенную оценку наличия структурных примесей в кварце может дать также его рентгенографическое изучение.

В настоящей работе обсуждаются результаты изучения элементов-примесей в жильном и породообразующем кварце, отражающие их генетическое и практическое значение на примере изученных нами объектов Карелии.

### **Объекты и методы исследования**

Основу исследования составили известные, геологически изученные объекты, характеризующие различные условия формирования кварцсодержащих пород. Изучались генетически-контрастные разновидности кварца, часть из которых была проанализирована ранее [Светова и др., 2012]:

- *магматический* (порфиновые вкрапленники из андезитовых лав (Лехтинская структура) и порфировых субвулканических дацитов (адакитовый нект, Игнойльская структура));

- *постмагматический* (кварцевые миндалины из андезибазальтов Эльмусской, Кумсинской и Семченской структур);

- *осадочно-хемогенный* (силициты Койкарской и Эльмусской структур);

- *гидротермальный* (пробы различных типов кварца кварцево-жильных проявлений и месторождений Карело-Кольской кварценозной провинции; кварц золоторудных жил Эльмусской и Койкарской структур);

- *пегматитовый* (кварц из отвалов м-я мусковитовых пегматитов Риколатва);

- *терригенно-метаморфогенный* (Шокшинские кварциты; кварциты м-я Рижгубское (Кольский п-ов), кварциты п-ва Питкяниеми (Малое Янисъярви, Северное Приладожье));

- различные типы кварцевых галек из полимиктовых конгломератов Гирвасской площади.

Микроэлементный состав кварца изучен в Центре коллективного пользования Института геологии КарНЦ РАН на квадрупольном масс-спектрометре X-SERIES-2 Terhmo scientific с приставкой лазерной абляции UP-266 Macro New Wave research (лазер Nd:YAG, длина волны излучения 266 нм, энергия импульса – 0.133 мДж, скорость сканирования – 70 мкм/сек, частота повторения импульса 10 Гц, диаметр пятна абляции – 515 мкм). Данный комплекс позволяет проводить экспрессное определение элементного состава твердофазных объектов путем локального лазерного испарения вещества с поверхности образца с последующим анализом полученного аэрозоля в масс-спектрометре. Расчет концентрации элементов производился методом внешней калибровки с использованием стандартного образца NIST 612. В ходе анализа выполнялось определение 42 рассеянных элементов: Li, Be, Sc, Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ag, In, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Au, Th, U. Погрешность определения концентраций большинства элементов не превышала 15 %. Детально методика и точность исследования приведена в работе [Светов и др., 2015].

Технологические эксперименты по предварительному обогащению кварцевых конгломератов проведены Л. С. Скамницкой с группой технологов на лабораторном оборудовании Отдела минерального сырья ИГ КарНЦ РАН. Определение элементного состава кварцевых концентратов выполнено методом ICP-AES в лаборатории Курчатовского института (Москва).

### **Обсуждение результатов**

Прецизионный LA-ICP-MS анализ показал, что кварц всех изучаемых генетических групп содержит широкий набор элементов-

примесей (табл. 1). Отмечаются значительные вариации содержания отдельных элементов в разных генетических типах кварца. На спайдерграммах содержаний элементов-примесей в исследуемом кварце, нормированных к составу верхней континентальной коры [McLennan, 2001], видны значительные отличия, как в топологии трендов, так и в характере наблюдаемых аномалий (рис. 1). На примере изученной коллекции были выделены три характеристические геохимические группы кварца, отличающиеся как по степени обогащенности редкими и редкоземельными элементами, так и по характеру соотношений их концентраций. Первая группа представлена магматическим кварцем, вторая объединяет гидротермальный, постмагматический и пегматитовый кварц, третью группу образует кварц хомогенного и терригенно-метаморфогенного происхождения.

Выявленная геохимическая спецификация кварца связана с наличием в нем ультрамелких минеральных твердых и флюидных включений, отражающих «геохимический фон» определенной минералообразующей среды. Показано, что наиболее чистым (по содержанию минеральных включений, и геохимически более «стерильным») является кварц гидротермальных жил, пегматитов и кварц, сформированный на постмагматической стадии вулканической деятельности, что обусловлено обедненностью гидротермальных и постмагматических систем рассеянными элементами. Вместе с тем, выделены контрастные уровни концентрации рассеянных элементов в кварце золоторудных и безрудных жил, что может стать важным маркером золоторудной минерализации при гидротермальных процессах (рис. 1, в).

Результаты исследований были использованы для решения локальной геологической задачи [Светова и др., 2011]. Цель работы заключалась в установлении природы терригенного кварцевого материала, слагающего палеопротерозойские полимиктовые конгломераты Гирвасской площади (Центральная Карелия) путем сопоставления данных о содержании редких элементов в кварце из галек конгломератов с данными по охарактеризованному выше кварцу образований опреде-

ленного генезиса, являющихся потенциальными источниками терригенного материала. Площадь распространения гирвасских конгломератов составляет около 2–3 км<sup>2</sup>. Они формируют значительную часть осадочной толщи мощностью 25–30 м, переслаиваясь с гравелитами, разнотернистыми песчаниками и алевролитами. В породе доминируют гальки кварца (до 90 % всей гальки на отдельных участках), присутствуют гальки силицитов, графитистых сланцев, подстилающих базальтов. Роль цемента выполняют кварцито-песчаники, представляющие собой плотную, серозеленую породу с крупно- и среднетернистой структурой кварц-серицит-хлоритового состава.

Для исследования с разных участков конгломератовой толщи (по латерали и разрезу) были отобраны кварцевые гальки, наиболее полно характеризующие все существующие кварцевые разновидности обломков толщи и проанализированы в соответствии с апробированной нами методикой. Результаты измерения содержания редких и редкоземельных элементов в гальках приведены в табл. 2. Установлено, что геохимический состав кварца из галек неоднороден: наблюдается значительный разброс в уровне концентрации Ba, Th, Rb, Sr, Ti, Zr и некоторых других элементов.

Анализ трендов распределения рассеянных элементов в галечном кварце с типовыми трендами для генетически разного кварца позволил выделить в составе гальки конгломератов две кварцевые разновидности (рис. 2), соответствующие терригенно-метаморфогенному (пробы G-3, G-13, табл. 2) и гидротермальному происхождению (пробы G-4, G-6, G-7, G-8, G-10, G-11, G-12, G-14, G-15, G-17, табл. 2). Данный вывод свидетельствует о существовании различных источников сноса обломочного материала в кварцевых конгломератах, главными из которых могут являться эродированные гидротермальные жилы и кварцевые миндалекаменные породы палеопротерозойского вулканического комплекса, выведенного непосредственно в область эрозии. Вопрос об источнике терригенно-метаморфогенного кварца в гальке конгломератов требует дополнительного изучения.

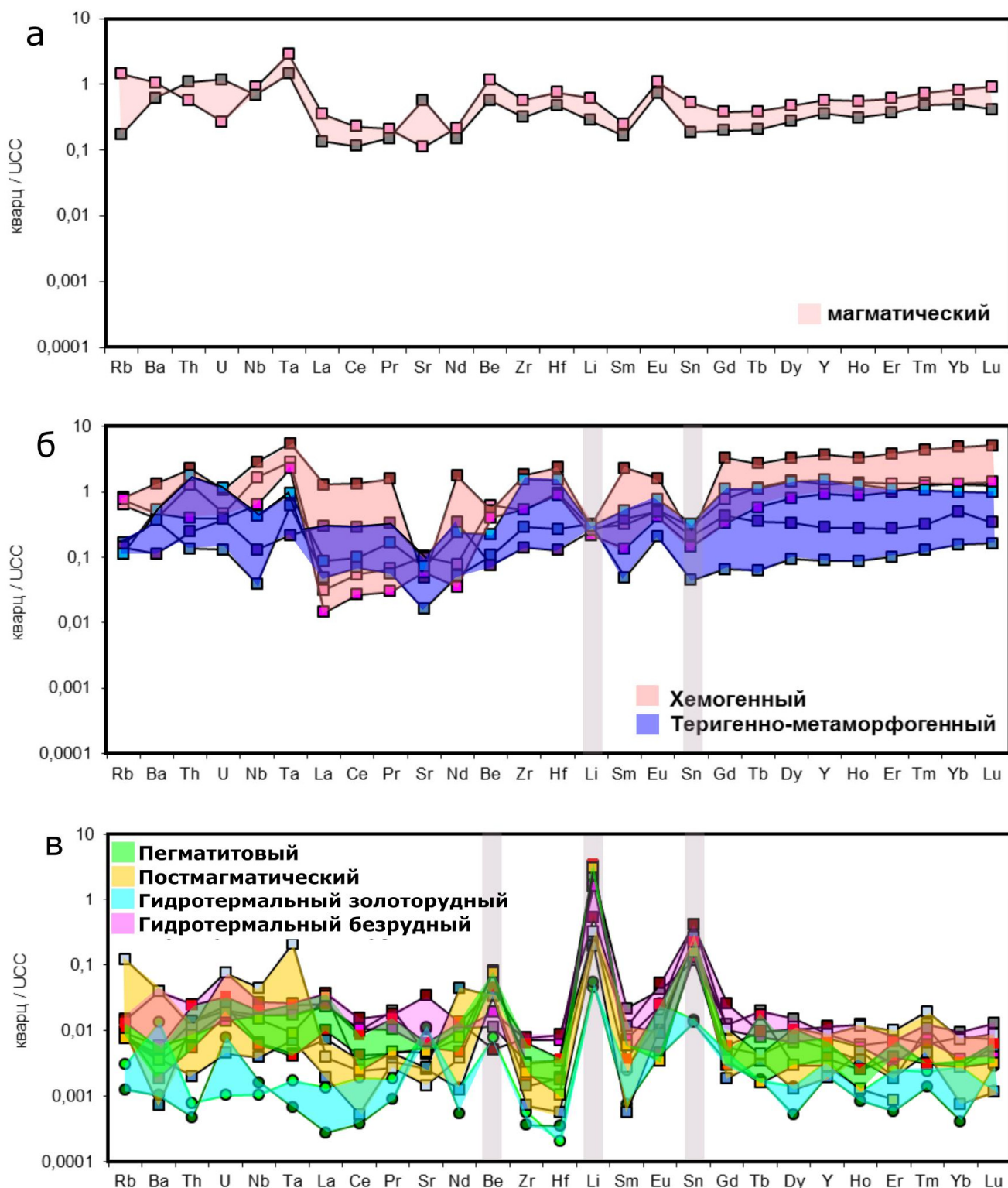
**Таблица 1.** Содержание редких и редкоземельных элементов в породообразующем и жильном кварце по данным LA-ICP-MS анализа, ppm

Элемент	Магматический		Постмагматический			Осадочно-хемогенный			Терригенно-метаморфогенный		
	Qp-26	Qp-25	Qp-3	Qp-1	Qp-2	Qp-24	Qp-23	Qp-19	Qp-18	ПТ-15	РЖ-3
Li	12.3	5.75	3.78	5.54	6.32	5.59	5.95	4.35	6.43	6.03	5.12
Be	3.54	1.73	0.10	0.10	0.17	1.86	1.56	1.21	0.32	0.67	0.23
Sc	23.4	17.1	31.3	32.7	30.3	17.9	18.6	12.3	23.8	23.3	18.6
Ti	524	51.7	45.0	66.2	73.6	20.6	410.1	18.6	37.1	230	100
V	9.6	3.3	0.1	0.6	3.9	0.5	0.6	0.4	3.7	74.7	18.8
Co	1.27	1.38	0.22	0.26	0.39	0.07	0.44	0.05	0.89	1.84	3.33
Ni	9.54	7.62	7.98	9.18	9.42	3.86	5.34	3.40	14.0	14.9	13.1
Cu	1.50	1.13	12.7	13.8	13.66	0.31	1.19	0.75	3.23	28.4	5.00
Zn	15.2	5.47	2.00	3.63	3.42	10.7	5.29	7.98	7.32	75.7	18.6
Ga	13.5	15.4	0.22	3.07	0.92	16.6	12.1	13.2	2.69	5.39	3.06
Ge	1.08	1.18	0.57	4.98	3.71	1.12	1.49	0.92	0.80	1.24	1.09
As	0.18	1.25	2.90	3.29	4.07	1.36	1.30	0.62	0.54	1.66	1.22
Rb	162	19.4	0.92	1.00	13.2	71.1	91.2	84.9	18.5	12.5	15.9
Sr	39.3	200	0.88	0.95	0.50	35.7	16.7	20.5	5.59	24.9	33.8
Y	12.8	7.96	0.04	0.12	0.19	28.5	80.5	20.2	1.97	32.8	6.22
Zr	108	60.8	0.13	0.27	0.58	99	340	100	54.4	288	26.7
Nb	10.9	8.26	0.05	0.08	0.52	19.7	34.2	7.59	0.47	5.09	1.57
Ag	0.04	0.04	0.52	0.58	0.72	0.04	0.07	0.03	0.04	0.15	0.23
In	0.03	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01
Sn	2.89	1.04	1.22	1.45	1.15	1.60	1.15	0.80	0.24	1.78	1.17
Sb	0.03	0.10	0.03	0.21	0.06	0.77	1.19	0.48	0.10	0.29	0.31
Ba	580	340	1.99	0.39	21.4	217	729	260	201	294	61.9
La	10.6	4.06	0.06	0.22	0.12	0.94	38.3	0.43	1.47	2.62	9.01
Ce	14.7	7.40	0.03	0.22	0.15	3.45	85.1	1.71	4.41	6.38	18.4
Pr	1.50	1.07	0.02	0.03	0.02	0.47	11.1	0.21	0.40	1.19	2.33
Nd	5.63	3.92	0.03	1.14	0.09	2.01	44.9	0.92	1.34	6.14	8.91
Sm	1.12	0.75	0.002	0.05	0.01	1.41	10.3	0.60	0.22	2.34	1.73
Eu	0.95	0.64	0.01	0.01	0.01	0.45	1.40	0.36	0.18	0.66	0.43
Gd	1.44	0.75	0.01	0.02	0.04	2.92	12.5	1.24	0.25	4.11	1.65
Tb	0.25	0.13	0.002	0.003	0.003	0.74	1.71	0.37	0.04	0.71	0.23
Dy	1.64	0.96	0.004	0.026	0.038	5.13	11.6	2.79	0.33	5.01	1.16
Ho	0.44	0.25	0.004	0.003	0.009	1.10	2.61	0.0	0.07	1.02	0.22
Er	1.40	0.85	0.004	0.004	0.022	3.04	8.71	2.29	0.23	2.54	0.63
Tm	0.25	0.16	0.001	0.004	0.006	0.44	1.44	0.41	0.04	0.35	0.11
Yb	1.80	1.10	0.002	0.006	0.016	2.88	10.5	2.89	0.34	2.18	1.09
Lu	0.29	0.13	0.000	0.002	0.003	0.40	1.61	0.45	0.05	0.31	0.11
Hf	4.37	2.77	0.003	0.011	0.020	5.56	13.5	5.19	1.57	8.73	0.73
Ta	2.86	1.43	0.007	0.004	0.21	2.85	5.47	2.26	0.61	0.95	0.22
Th	6.09	11.6	0.02	0.15	0.12	13.6	24.1	4.19	1.44	18.7	2.61
U	0.76	3.28	0.01	0.07	0.21	1.30	3.00	1.09	0.36	3.15	1.07

*Примечание.* Анализы выполнены методом LA-ICP-MS в ИГ КарНЦ РАН (аналитик А. С. Парамонов). Значения концентраций элементов усреднены по данным пяти измерений для каждой пробы.

Окончание табл. 1

Элемент	Гидротермальный					Пегматитовый
	636	Ю-2	Ф-32	Qp-22	Qp-20	РКЛ-1
Li	46.5	31.9	10.4	0.89	1.06	64.9
Be	0.03	0.06	0.02	0.02	0.00	0.20
Sc	20.8	23.2	81.1	22.8	14.2	52.8
Ti	6.1	9.9	9.1	1.5	1.9	6.9
V	1.9	2.2	3.6	1.1	0.2	2.4
Co	0.15	0.30	0.27	0.08	0.15	0.16
Ni	10.9	20.1	30.0	12.4	8.18	22.0
Cu	3.20	11.9	17.5	1.58	0.43	7.69
Zn	4.04	18.6	15.8	1.14	0.76	13.0
Ga	0.33	0.27	0.68	0.04	0.04	0.27
Ge	0.63	1.21	0.89	0.28	0.17	2.01
As	0.36	0.44	8.66	0.94	0.24	3.63
Rb	0.89	1.00	1.63	0.33	0.14	1.10
Sr	1.51	1.83	11.7	3.63	3.91	1.92
Y	0.19	0.16	0.25	0.08	0.04	0.09
Zr	0.60	1.35	1.45	0.11	0.07	0.67
Nb	0.20	0.20	0.32	0.01	0.02	0.16
Ag	0.03	0.06	0.17	0.03	0.03	0.10
In	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.00
Sn	0.63	2.25	2.21	0.08	0.07	0.91
Sb	0.15	0.21	0.37	0.03	0.11	0.11
Ba	2.36	3.14	21.0	7.19	0.56	1.95
La	0.73	0.68	1.06	0.04	0.01	0.67
Ce	0.62	0.66	0.96	0.12	0.02	0.32
Pr	0.14	0.07	0.12	0.01	0.01	0.06
Nd	0.28	0.26	0.34	0.03	0.01	0.22
Sm	0.10	0.03	0.05	0.01	0.003	0.02
Eu	0.04	0.02	0.05	0.02	0.004	0.01
Gd	0.05	0.04	0.09	0.02	0.01	0.02
Tb	0.013	0.005	0.006	0.001	0.001	0.006
Dy	0.052	0.023	0.035	0.005	0.002	0.019
Ho	0.005	0.004	0.010	0.001	0.001	0.002
Er	0.016	0.007	0.018	0.006	0.001	0.009
Tm	0.004	0.002	0.002	0.001	0.000	0.001
Yb	0.020	0.008	0.017	0.006	0.001	0.006
Lu	0.004	0.001	0.002	0.000	0.001	0.001
Hf	0.02	0.04	0.05	0.001	0.002	0.01
Ta	0.02	0.02	0.03	0.002	0.001	0.01
Th	0.14	0.09	0.26	0.008	0.005	0.13
U	0.06	0.04	0.21	0.003	0.022	0.06



**Рис. 1.** Нормированные к верхней континентальной коре [McLennan, 2001] концентрации элементов-примесей в генетически различных типах кварца



**Таблица 2.** Содержание редких и редкоземельных элементов в галечном кварце из конгломератов Гирвасской площади (Центральная Карелия), ppm

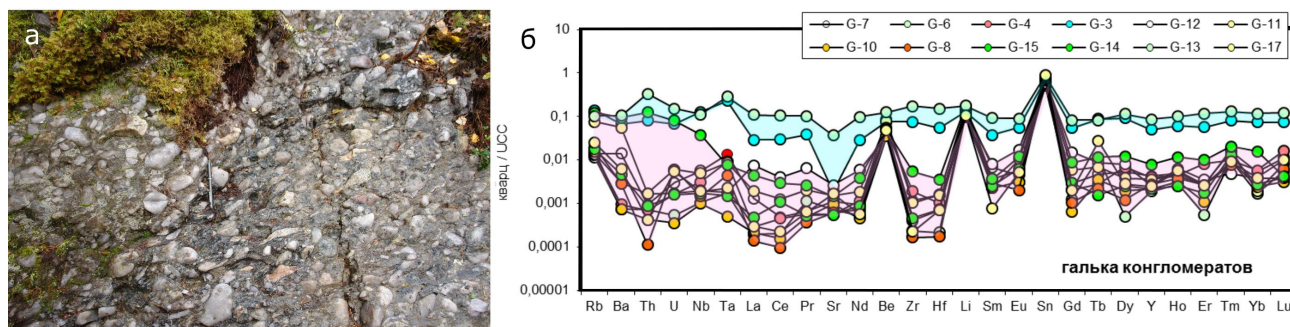
Элементы	G-3	G-4	G-6	G-7	G-8	G-10	G-11	G-12	G-13	G-14	G-15	G-17
Li	2.53	2.27	2.65	3.04	2.03	1.97	2.57	2.25	3.48	3.41	2.06	2.11
Be	0.23	0.14	0.15	0.25	0.17	0.11	0.23	0.11	0.38	0.15	0.15	0.15
Ti	19.4	4.9	1.3	2.3	5.5	1.7	3.6	2.2	22.9	4.5	6.2	1.8
V	7.8	1.7	2.3	3.3	1.7	1.9	4.7	1.4	8.3	32.6	2.0	2.8
Co	0.62	0.23	0.20	0.22	0.26	0.27	0.38	0.24	0.52	0.37	0.30	0.38
Ni	11	8	8	8	10	10	10	10	14	13	11	15
Cu	14	12	13	13	16	15	14	14	18	17	16	20
Zn	1.81	1.19	1.27	1.10	1.89	1.90	2.78	2.17	3.09	2.59	1.87	2.57
Ga	1.81	0.30	0.18	0.28	0.21	0.22	1.43	0.26	3.16	1.50	0.16	0.41
Ge	0.74	2.16	1.15	2.71	2.00	1.38	0.67	1.96	0.97	1.49	1.45	1.06
As	3.51	3.80	3.90	4.27	3.35	3.77	3.59	3.88	4.28	3.83	3.87	4.89
Rb	15.63	1.48	1.26	1.55	2.19	1.75	8.37	1.54	11.36	13.68	1.97	2.76
Sr	0.67	0.19	0.25	0.40	0.21	0.34	0.52	0.93	12.74	0.52	0.19	0.59
Y	1.11	0.09	0.04	0.09	0.06	0.05	0.08	0.06	1.87	0.17	0.05	0.05
Zr	14.44	0.36	0.05	0.22	0.03	0.03	0.19	0.08	32.69	1.01	0.09	0.04
Nb	1.53	0.04	0.01	0.07	0.02	0.01	0.06	0.02	1.35	0.45	0.02	0.02
Ag	0.39	0.41	0.41	0.48	0.49	0.50	0.46	0.44	0.72	0.70	0.54	0.82
In	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Sn	3.78	3.13	2.85	2.74	4.17	4.27	3.88	3.86	4.71	4.59	4.16	4.96
Sb	0.06	0.04	0.09	0.06	0.05	0.06	0.07	0.09	0.08	0.07	0.08	0.10
Ba	37.37	0.52	0.41	7.68	1.57	0.40	30.56	1.65	57.48	51.06	2.53	3.35
La	0.864	0.009	0.006	0.039	0.004	0.007	0.058	0.225	3.280	0.134	0.015	0.009
Ce	1.893	0.029	0.013	0.031	0.006	0.010	0.080	0.256	6.637	0.189	0.069	0.014
Pr	0.272	0.004	0.008	0.005	0.003	0.004	0.014	0.046	0.727	0.019	0.004	0.005
Nd	0.728	0.030	0.014	0.024	0.018	0.012	0.049	0.152	2.534	0.102	0.023	0.015
Sm	0.168	0.016	0.000	0.030	0.013	0.010	0.010	0.036	0.408	0.016	0.011	0.004
Eu	0.049	0.005	0.003	0.004	0.002	0.003	0.009	0.015	0.079	0.010	0.006	0.005
Gd	0.208	0.008	0.005	0.011	0.004	0.003	0.023	0.057	0.309	0.033	0.011	0.008
Tb	0.056	0.002	0.007	0.003	0.001	0.002	0.004	0.006	0.052	0.007	0.001	0.017
Dy	0.320	0.024	0.002	0.019	0.004	0.007	0.013	0.028	0.398	0.042	0.009	0.010
Ho	0.049	0.004	0.002	0.004	0.003	0.003	0.003	0.005	0.080	0.009	0.002	0.005
Er	0.130	0.019	0.001	0.006	0.006	0.003	0.006	0.008	0.268	0.023	0.004	0.006
Tm	0.027	0.003	0.003	0.005	0.003	0.003	0.006	0.002	0.043	0.007	0.004	0.003
Yb	0.161	0.013	0.004	0.012	0.000	0.005	0.004	0.008	0.254	0.035	0.006	0.009
Lu	0.024	0.005	0.002	0.004	0.002	0.001	0.003	0.001	0.039	0.001	0.001	0.003
Hf	0.318	0.006	0.001	0.009	0.001	0.000	0.009	0.004	0.873	0.021	0.004	0.004
Ta	0.229	0.009	0.002	0.014	0.004	0.001	0.009	0.002	0.287	0.008	0.002	0.002
Th	0.860	0.007	0.008	0.010	0.001	0.005	0.018	0.018	3.510	1.322	0.009	0.005
U	0.188	0.005	0.002	0.008	0.017	0.001	0.017	0.005	0.426	0.224	0.005	0.015

*Примечание.* Анализы выполнены методом LA-ICP-MS в ИГ КарНЦ РАН (аналитик А. С. Парамонов). Значения концентраций элементов усреднены по данным пяти измерений для каждой пробы.

Рассматриваемые кварцевые конгломераты представляют интерес в связи с перспективой использования их в качестве промышленного нетрадиционного кварцевого сырья. Содержание в галечном кварце элементов-примесей, наряду с другими показателями, как отмечалось выше, является важным критерием при качественно-технологической оценке. Для определения возможности получения кварцевых concentra-

тов высокой чистоты на основе галечного кварца проводилось комплексное минералогическое-технологическое исследование кварцевых конгломератов.

Детали данной работы подробно изложены в отдельной статье [Скамницкая и др., 2014], здесь кратко приведем ее основной результат. В задачи исследований входило изучение вещественного состава, структурных особенностей кварца, определение минеральных



**Рис. 2.** а – полимиктовые конгломераты Гирвасской площади; б – распределение редких и редкоземельных элементов в кварце из галек конгломератов, нормированные к верхней континентальной коре [McLennan, 2001]

**Таблица 3.** Содержание элементов-примесей в кварцевых концентратах из кварцевой гальки конгломератов, ppm

Проба	Fe	Ti	Zr	Mn	Al	Cu	Zn	B	Ni	Cr	Co	Ca	Sr	Ba	Mg	Na	K	Li	Ge	P	Σ
№1	57	6.9	0.61	0.51	415	0.32	0.05	0.9	0.14	0.12	0.05	16	0.13	3.0	12	7.7	208	0.05	1.2	0.1	730
№10	36	3.5	0.24	0.42	140	0.07	0.20	2.2	0.02	0.05	0.01	28	0.32	2.2	15	14	80	0.07	0.25	0.1	323

*Примечание.* Анализ выполнен методом ICP-AES в Курчатовском институте (Москва).

и микроминеральных включений, влияющих на качество кварцевых концентратов, а также выполнение технологических экспериментов по обогащению кварца с последующим контролем элементного состава полученных концентратов. Электронно-микроскопические исследования показали, что все разновидности кварцевой гальки содержат минеральные включения, развитые как внутри зерен кварца, так и по залеченным микротрещинам. Основной минеральной примесью является мусковит, развитый преимущественно в виде относительно крупных лейст размером более 0.2 мм. Минеральные включения микронных размеров, представленные магнетитом, хлоритом, полевыми шпатами, кальцитом, апатитом, титанитом, баритом и некоторыми редкометалльно-редкоземельными фазами локализованы преимущественно внутри кварцевых зерен. Практика показывает, что их удаление в процессе очистки сопряжено с определенными трудностями. Исходя из морфологии, состава и характера выделения минеральных примесей в галечном кварце предварительные эксперименты по его обогащению включали: магнитную сепарацию, поцикловую флотацию железосодержащих минералов, слюд и полевых шпатов, обработку в электрических полях высокой интенсивности и термохимическую обработку в 10 % HCl. Основными элементами-примесями в полученных кварцевых концентратах являются: Al, K, Fe, Ca, Na

(табл. 3). Концентрации этих элементов обусловлены, главным образом, невысвободившимися мельчайшими включениями слюды, полевых шпатов (альбита, микроклина), карбонатов и отчасти могут быть связаны со структурными примесями и газовой-жидкими включениями в кварце. Очистка кварца от примеси алюминия возможна при последующих стадиях глубокой очистки и обработках в растворе HF, это потребует экспериментальной разработки режимов и является предметом дальнейших технологических исследований. Положительной химической характеристикой полученных концентратов являются низкие содержания в них Li, B и P, лимитируемых при использовании кварцевого сырья для производства ферросилиция высоких марок. Дальнейшую работу по изучению кварцевых конгломератов целесообразно направить на определение структурных примесей и газовой-жидких включений в галечном кварце, а также на подбор операций обогащения, учитывающих особенности загрязнения кварца.

### Заключение

Таким образом, изучение элементов-примесей в кварце с использованием современных прецизионных методов анализа вещества открывает новые исследовательские возможности и позволяет решать разноплановые генетические и прикладные геолого-минералогические задачи.

## Литература

1. Аксенов Е. М., Быдтаева Н. Г., Бурьян Ю. И., Колмогоров Ю. Г., Непряхин А. Е., Нигматов И. Н. Перспективы использования кварцевого сырья России в высоких технологиях // Разведка и охрана недр. 2015. № 9. С. 57–66.
2. Бурьян Ю. И., Борисов Л. А., Красильников П. А. Кварцевое сырье – важнейший вид минеральных ресурсов для высокотехнологичных отраслей промышленности // Разведка и охрана недр. 2007. № 10. С. 9–12.
3. Гетманская Т. И., Раков Л. Т. Закономерности распределения парамагнитных центров в кварце вольфрамовых месторождений грейзеновой формации // Геохимия. 1998. № 5. С. 539–542.
4. Гурбанов А. Г., Чернуха Ф. П., Кошуг Д. Г., Курасова С. П., Федющенко С. В. ЭПР спектроскопия и геохимия породообразующего кварца из пород разновозрастных магматических формаций Большого Кавказа как индикатор наложенных процессов // Геохимия. 1999. № 6. С. 589–604.
5. Ляхович Т. Т. Геохимические особенности кварца гранитоидов корового и мантийного происхождения // Геохимия. 1991. № 2. С. 288–291.
6. Новгородова М. И., Веретенников В. М., Боярская Р. В., Дрынкин В. И. Геохимия элементов-примесей в золотоносном кварце // Геохимия. 1984. № 3. С. 370–383.
7. Светов С. А., Степанова А. В., Чаженгина С. Ю., Светова Е. Н., Михайлова А. И., Рыбникова З. П., Парамонов А. С., Утицина В. Л., Колодей В. С., Эхова М. В. Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов // Труды КарНЦ РАН. 2015. № 7. С. 54–73. DOI: 10.17076/geo140
8. Светова Е. Н., Светов С. А., Данилевская Л. А. Редкие и редкоземельные элементы в кварце как индикаторы условий минералообразования // Труды КарНЦ РАН. 2012. № 3. С. 137–145.
9. Светова Е. Н., Светов С. А., Степанова С. В., Парамонов А. С. Перспективы использования прецизионного метода LA-ICP-MS для решения проблемы типоморфизма кварца // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 14. Петрозаводск КарНЦ РАН, 2011. С. 184–189.
10. Серых Н. М., Борисов Н. М., Гулин Е. Н., Кайряк А. Д. О перспективах использования МСБ кварцевого сырья России в промышленности высоких технологий // Разведка и охрана недр. 2003. № 1. С. 17–20.
11. Скамницкая Л. С., Светова Е. Н., Светов С. А. Минералого-технологические особенности кварцевых конгломератов Карелии как нетрадиционного источника кварцевого сырья // Обогащение руд. 2014. С. 36–42.
12. Суставов О. А., Киселева Д. В., Шагалов Е. С. Элементы-примеси в кварце жил с вольфрамовой, золоторедкометалльной и серебряной минерализацией (Беккемский и Эргеляхский гранитные массивы, восточная Якутия) // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. 2017. № 4. С. 19–26.
13. Томиленко А. А., Гибшер Н. А., Козьменко О. А., Палесский С. В., Николаева И. В. Лантаноиды во флюидных включениях, кварце и зеленых сланцах из золотоносных и безрудных кварцево-жильных зон Советского кварц-золоторудного месторождения, Енисейский Кряж, Россия // Геохимия. 2008. № 4. С. 438–444.
14. Юргенсон Г. А. Типоморфизм и рудоносность жильного кварца. М.: Недра, 1984. 149 с.
15. Cao Y., Li Sh., Yao M., Zhang H. Significance of quartz REE geochemistry, Shihu gold deposit, western Hebei Province, North China, using LA-ICP-MS // Frontiers of earth science in China. 2010. V. 4, No 3. P. 337–344.
16. McLennan S. M. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust // Geochemistry, Geophysics, Geosystems 2, 2001. Art. No 2000GC000109.

# ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ КАТИОНАМИ ИТТРИЯ, ЭРБИЯ, ЦЕРИЯ И МАГНИЯ НА СТРУКТУРУ КОНГРУЭНТНОГО НИОБАТА ЛИТИЯ

Е. П. Феклистова, Л. А. Алёшина, А. В. Кадетова

*Петрозаводский госуниверситет, alkft@mail.ru*

*Проведены рентгеноструктурные исследования кристаллов ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$ , стехиометрического и конгруэнтного составов в исходном состоянии, и конгруэнтного, легированного катионами иттрия, церия, эрбия, магния, цинка. Уточнены профильные и структурные характеристики всех представленных образцов при использовании программных комплексов PDR и MR1A. Предложены модели структуры дефектов.*

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** ниобат лития, полнопрофильный анализ, модели дефектной структуры.

## Введение

В современном подходе к созданию материалов электронной техники можно выделить два основных направления: синтез новых структур и модифицирование уже имеющихся с целью получения материалов с более совершенными характеристиками или материалов, обладающих лучшими свойствами. Второй подход для сегнетоэлектрических кристаллов является чрезвычайно актуальным, так как из многих тысяч синтезированных монокристаллов реально в электронной промышленности используются только десятки [Чуфырев, 2007].

К числу диэлектрических материалов, применяемых в электронике, акустоэлектронике, системах связи и автоматики, медицинской технике, относится ниобат лития  $\text{LiNbO}_3$  [Сидоров и др., 2012]. Ниобат и танталат лития обладают значительным пирозэффектом. Этот эффект состоит в изменении спонтанной поляризации диэлектриков при изменении температуры, что позволяет использовать указанные материалы для создания тепловых датчиков и пьезопреобразователей, которые применяются в ультразвуковых технологиях. Удачное сочетание электрооптических, пирозэлектрических, пьезоэлектрических и нелинейно-оптических характеристик определяет массовое применение монокристаллов ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) в качестве оптических диэлектрических материалов.

Он используется в гидроакустике, в ультразвуковых линиях задержки, радиовещании, радиоэлектронике, микрофонах, резонаторах.

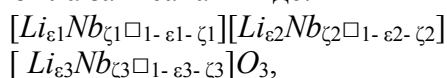
Разработка различных оптических устройств на основе монокристаллов ниобата лития выдвигает высокие требования к совершенству его структуры.

Известно, что низкотемпературная ферроэлектрическая фаза имеет пространственную группу  $R3c$ . В случае стехиометрического состава в идеальном бездефектном кристалле атомы лития и ниобия занимают определенные позиции вдоль оси  $c$ :  $\text{Li Nb} \square \text{Li Nb} \square \text{Li} \dots$  (рис. 1, а), где  $\square$  – пустой октаэдр [Сидоров и др., 1997].

Многочисленные исследования [Abrahams, March, 1986; Wilkinson, 1993; Zotov et al., 1994; Сидоров и др., 1997] показывают, что структура конгруэнтного кристалла ниобата лития характеризуется значительной дефектностью вследствие того, что соотношение  $\text{Li/Nb} < 1$ . Кристалл с недостатком  $\text{Li}$  может формально рассматриваться как кристалл с избытком  $\text{Nb}$ , т. е. уменьшение содержания  $\text{Li}$  означает увеличение концентрации более тяжелого ниобия [Сидоров, 2003]. Информацию о конкретных значениях соотношения  $\text{Li/Nb}$  и характере перераспределения катионов по пустотам кислородной упаковки получают, используя дифракционные методы исследования.

В работе [Abrahams, March, 1986] в результате исследований, выполненных методами рентгеновской дифракции, было сделано предположение о существовании в конгруэнтном кристалле ниобата лития ниобиевых вакансий. Однако в более поздних работах [Wilkinson et al., 1993] была рассмотрена другая модель расположения катионов примеси – модель литиевых вакансий. В работе [Wilkinson et al., 1993] исследовался конгруэнтный ниобат лития состава  $\sim Li_{0.95}Nb_{1.01}O_3$ . Было установлено, что условию электронейтральности удовлетворяет модель  $[Li_{1-x}Nb_{x/5}][Nb]O_3$ , т. е. модель литиевых вакансий. Результаты этих работ были неоднозначны, противоречили друг другу, и для объяснения дефектности структуры конгруэнтный кристалл ниобата лития исследовался методами рентгеновской и нейтронной дифракции. В итоге в работе [Zotov et al., 1994] было предложено и проанализировано несколько моделей дефектов.

В общем случае химическая формула для кристалла ниобата лития с замещением катионов была записана в виде:



где  $\varepsilon 1$  и  $\zeta 1$  – коэффициенты заселенности катионов лития и ниобия в позиции лития;  $\varepsilon 2$  и  $\zeta 2$  – коэффициенты заселенности катионов лития и ниобия в пустых октаэдрах;  $\varepsilon 3$  и  $\zeta 3$  – коэффициенты заселенности катионов лития и ниобия в позициях ниобия. Шесть указанных коэффициентов связаны между собой следующими соотношениями:

$$\varepsilon 1 + \varepsilon 2 + \varepsilon 3 = A; \zeta 1 + \zeta 2 + \zeta 3 = B,$$

где  $A$  и  $B$  – полное число катионов лития и ниобия в химической формуле соответственно. Для удовлетворения условию электронейтральности необходимо, чтобы выполнялось соотношение  $A + 5B = 6$ . Авторами [Zotov et al., 1994] были рассмотрены следующие модели:

$M1$  – модель литиевых вакансий:  $[Li_{0.947}Nb_{0.0106}\square_{0.042}]NbO_3$  (рис. 1, б);

$M2$  – модель ниобиевых вакансий,  $Li_{0.947}Nb_{0.053}[\square_{0.958}\square_{0.042}]O_3$  (рис. 1, в);

$M3$  – модель заполнения пустых октаэдров (избыток катионов ниобия располагается в пустых октаэдрах) (рис. 1, г):  $[Li_{0.947}][Nb_{0.0106}]NbO_3$ ;

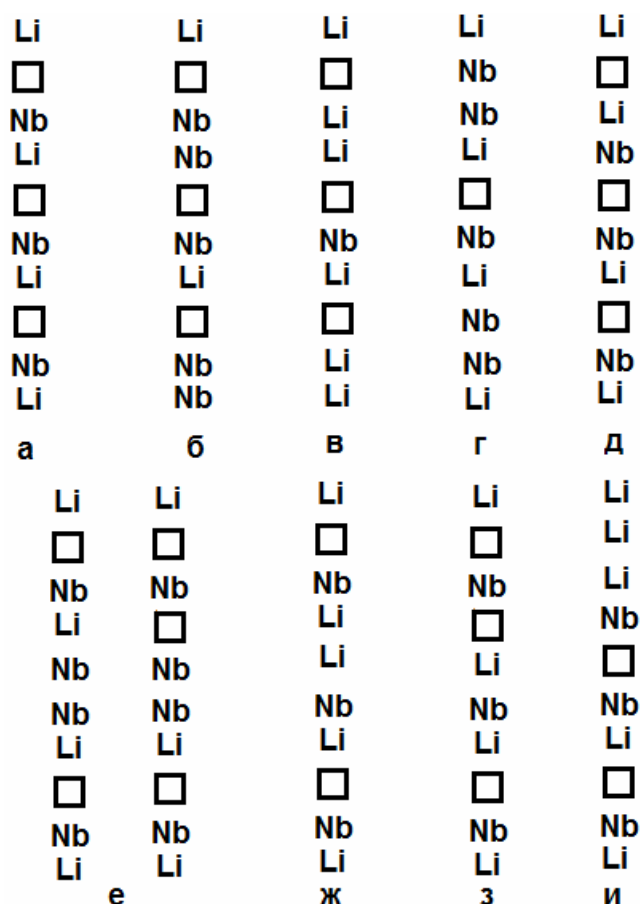
$M4$  – модель замещения:  $Nb$  в позициях  $Li$  и наоборот (рис. 1, д):  $Li_{0.91}Nb_{0.05}[\square][Nb_{0.96}Li_{0.04}]O_3$ ;

$M5$  – сплит-модель по ниобию, сочетающая в себе модели  $M1$  и  $M3$  с произвольным расположением избыточных катионов ниобия в позициях лития и соседних пустых октаэдрах (рис. 1, е); с учетом стехиометрии предложены 2 теоретические сплит-модели по ниобию:  $[Li_{1-10x}Nb_{5x}][Nb_{5x}][Nb_{1-8x}]O_3$ ,  $x = 0.0059$  и  $[Li_{1-5x}Nb_{4x}][Nb_x][Nb_{1-4x}]O_3$ ,  $x = 0.010$ ;

$M6, M7$  – сплит-модели по литию (рис. 1, ж, з):  $[Li_{0.80}Nb_{0.023}][Li_{0.15}][Nb_{0.991}]O_3$  и  $[Li_{0.925}][Li_{0.022}Nb_{0.015}][Nb_{0.995}]O_3$ ;

$M8$  – сплит-модель по литию и ниобию (рис. 1, и), наиболее общая модель катионного замещения, построенная на основе моделей  $M6$  и  $M7$ .

Результаты анализа [Zotov et al., 1994] показали, что наилучшим образом дефектная структура конгруэнтного кристалла ниобата лития описывается моделью литиевых вакансий ( $M1$ ).



**Рис. 1.** Модели расположения катионов вдоль оси  $z$  [Сидоров и др., 1997]: а – идеальный кристалл стехиометрического состава, б – модель  $M1$ , в – модель  $M2$ , г – модель  $M3$ , д – модель  $M4$ , е – модель  $M5$ , ж – модель  $M6$ , з – модель  $M7$ , и – модель  $M8$

Еще в ряде ранних работ [Abrahams, March, 1986; Wilkinson et al., 1993] было показано, что легирование кристаллов конгруэнтного состава малым количеством примесей, обладающих стабильной валентностью и имеющих ионные радиусы, близкие к радиусам катионов лития и ниобия, приводит к изменению порядка чередования структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси  $z$ . Позднее этот эффект был обнаружен при легировании ниобата лития катионами иттрия [Федорова и др., 2010], а также было установлено, что легирование некоторыми элементами может привести к снижению концентрации основного структурного дефекта  $NbLi$  [Сидоров, 2003; Koyama et al., 2015].

К настоящему моменту показано, что ниобат лития, как фаза переменного состава, позволяет в широких пределах управлять его свойствами путем легирования различными примесями, что, в свою очередь, приводит к изменению в структуре матричного кристалла и влияет на такие оптические характеристики, как оптическая стойкость и величины нелинейно-оптических коэффициентов [Маслобоева и др., 2018].

По мере увеличения числа экспериментальных работ становилось ясно, что влияние примесей на физико-химические свойства кристаллов ниобата лития зависит от многих факторов, в частности, от типа и концентрации примеси, и в каждом случае требует отдельного исследования.

Целью данной работы было исследование влияния легирования различными металлами на структуру конгруэнтного ниобата лития. В качестве эталонных материалов были исследованы стехиометрический и конгруэнтный (исходный) ниобат лития.

### Методика эксперимента и обработки данных

Эксперимент проводился на установке ДРОН-6 в  $CuK_{\alpha}$ -излучении с монохроматиза-

цией первичных лучей пиролитическим графитом. Интервал регистрации кривой рассеяния  $3^{\circ}$ – $140^{\circ}$ . Шаг в областях отражений  $0.02^{\circ}$ , в областях фона – с шагом  $0.2$ .

Исследовались образцы конгруэнтного ниобата лития (исходные и легированные), полученные методом твердофазного синтеза.

Образцы для исследований предоставлены Институтом химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева (ИХТРЭМС КНЦ РАН).

Уточнение профильных и структурных характеристик выполнялось при использовании двух программных комплексов *PDWin* и *MRIA* [Zlokasov, Chernyshev, 1992]. Для всех исследованных образцов уточнение проводилось в два этапа. На первом этапе были зафиксированы структурные параметры, а уточнялись профильные характеристики, в том числе и периоды элементарной ячейки. На следующем этапе в число уточняемых параметров включались координаты атомов, анизотропные тепловые факторы и коэффициенты заселенности позиций. Было показано, что результаты уточнения различными программами совпадают, но алгоритм уточнения, реализованный в программе *MRIA*, позволяет получить минимальные значения профильных факторов недостоверности и, как следствие, более устойчивое решение.

В процессе уточнения структурных характеристик были проверены все рассмотренные в литературе модели дефектной структуры ниобата лития.

### Результаты эксперимента

Результаты уточнения структурных характеристик: координат атомов, заселенности позиций ( $G$ ), значений анизотропных параметров теплового движения ( $U_{ij}$ ), кристалла ниобата лития стехиометрического состава представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Уточненные структурные характеристики стехиометрического кристалла. Факторы недостоверности: брэгговский  $R_b = 6.84\%$ , профильный  $R_p = 7.97\%$

Атом	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$	$G$
<i>NbI</i>	0.0	0.0	0.0	0.026(5)	0.026(5)	0.001(5)	0.026(5)	0.0	0.0	1.
<i>O</i>	0.057(6)	0.353(5)	0.068(1)	0.052(9)	0.019(1)	0.005(4)	-0.016(2)	0.048(7)	-0.025(6)	1.
<i>Li</i>	0.0	0.0	0.273(4)	0.079(2)	0.079(2)	-0.020(8)	0.079(2)	0.0	0.0	1.



При расчете электронейтральности по формуле 3 и значениям  $G$ , приведенным в табл. 1,  $A = 1.0$ ;  $B = 1.00$ ;  $A + 5B = 1.0 + 5 \cdot 1.00 = 6.0$ . Результаты, полученные для кристалла ниобата лития стехиометрического состава, со-

гласуются с литературными данными [Abrahams, March, 1986]. На рис. 2 представлена рентгенограмма стехиометрического ниобата лития и расположение атомов в кристалле.

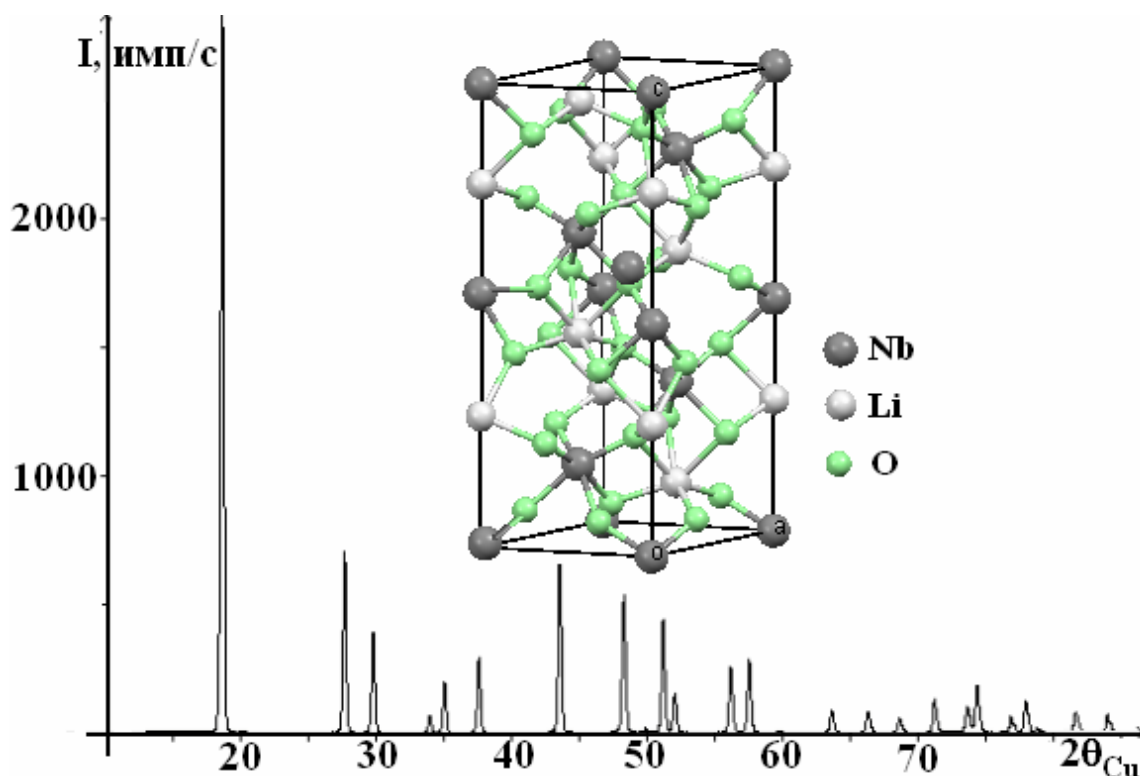


Рис. 2. Рентгенограмма стехиометрического образца ниобата лития и расположение атомов в кристалле

Приведенная рентгенограмма типична для ниобата лития. В процессе анализа рентгенограмм всех исследованных образцов было установлено, что в зависимости от сорта атомов примеси и характеристик дефектной структуры на дифракционных картинах наблюдается перераспределение интенсивностей отражений.

Расчеты для кристалла ниобата лития конгруэнтного состава (табл. 2) показали, что расположение катионов вдоль оси  $z$  соответствует модели литиевых вакансий M1, что

также согласуется с литературными данными [Wilkinson et al., 1993; Zotov et al., 1994].

Уточнение структурных характеристик кристалла ниобата лития, легированного иттрием, показало, что часть катионов ниобия расположена в пустых октаэдрах с координатами  $(0,0,0.1498)$ , а катионы иттрия занимают часть позиций ниобия  $(0,0,0)$ . Модель расположения катионов  $Li$  и  $Nb$  вдоль оси  $z$  — M3. Результаты расчета структурных характеристик представлены в табл. 3.

Таблица 2. Уточненные структурные характеристики кристалла конгруэнтного состава, модель M1. Факторы недостоверности:  $R_b = 5.12\%$ ,  $R_p = 6.25\%$

Атом	$x$	$y$	$z$	$U11$	$U22$	$U33$	$U12$	$U13$	$U23$	$G$
Nb1	0.0	0.0	0.0	0.003(0)	0.003(1)	0.000(3)	0.015(1)	0.0	0.0	1.00
O	0.054(1)	0.345(9)	0.065(2)	0.001(9)	0.002(1)	0.000(6)	-0.004(6)	0.000(5)	-0.000(6)	1.00
Li	0.0	0.0	0.279(5)	0.014(1)	0.014(1)	0.000(6)	0.007(1)	0.0	0.0	0.954
Nb2	0.0	0.0	0.280(7)	0.003(1)	0.003(1)	0.000(3)	0.001(5)	0.0	0.0	0.0129
Структурная формула $[Li_{0.954}Nb_{0.0129}\square_{0.033}]NbO_3$										
$A = 0.954$ ; $B = 1.0129$ ; $A + 5B = 0.954 + 5 \cdot 1.0129 = 6.05$										

**Таблица 3.** Уточненные структурные характеристики для кристалла, легированного иттрием. Факторы недоверности: брэгговский  $R_b = 7.57\%$ , профильный  $R_p = 8.88\%$

Атом	x	y	z	U11	U22	U33	U12	U13	U23	G
Nb1	0.0	0.0	0.0	0.019(1)	0.019(1)	0.001(1)	0.019(1)	0.0	0.0	0.927
Y	0.0	0.0	0.0	0.019(1)	0.019(1)	0.001(1)	0.019(1)	0.0	0.0	0.0075
O	0.056(5)	0.339(2)	0.064(1)	0.015(5)	0.006(2)	-0.003(2)	-0.034(1)	-0.0048(7)	-0.003(8)	1.00
Li	0.0	0.0	0.273(2)	0.017(4)	0.017(4)	-0.002(4)	0.017(4)	0.0	0.0	0.998
Nb2	0.0	0.0	0.149(8)	0.030(9)	0.030(9)	0.047(7)	0.030(9)	0.0	0.0	0.058
Структурная формула $[Li_{0.998}\square_{0.002}][Nb_{0.058}\square_{0.942}][Nb_{0.927}Y_{0.0075}\square_{0.066}]O_3$										
$A = 0.998; B = 0.985; C = 0.0075; A + 5B + 3C = 0.987 + 5*0.985 + 3*0.0075 = 5.95$										

Следует отметить, что для легированных кристаллов при расчете электронейтральности добавляется третье слагаемое: произведение валентности легирующей примеси на коэффициент заполнения позиций (в данном случае 3C).

Установлено, что катионы эрбия размещаются не в позиции Nb (0,0,0), а в пустых октаэдрах (модель M3, табл. 4). Катионы ниобия занимают вакантные позиции лития.

Проверка на электронейтральность показала, что соотношение  $A + 5B + 3C < 6$ .

Согласно данным, полученным ранее [Сидоров, 2003], при легировании нефоторефрактивными примесями, такими как цинк и магний, происходит снижение концентрации основного структурного дефекта «Nb в положении лития», и катионы примеси частично замещают атомы лития. Однако

результаты, полученные при уточнении структурных характеристик для кристаллов, легированных цинком и магнием при концентрациях примесей – 1.97 ат % и 2.15 ат % для цинка и магния соответственно, показывают, что атомы примеси расположены в пустых октаэдрах, а часть катионов ниобия не замещает атомы лития.

При уточнении характеристик кристалла ниобата лития, легированного магнием, было установлено, что с увеличением концентрации до ~4 % катионы магния также стремятся разместиться в пустых октаэдрах. Координаты: (0, 0, 0.142). В пустых же октаэдрах с координатами (0, 0, 0.184) размещаются и катионы ниобия. Результаты расчета представлены в табл. 5.

**Таблица 4.** Результаты уточнения структурных характеристик методом Ритвельда для кристалла ниобата лития, легированного эрбием.  $R_b = 6.88\%$ ,  $R_p = 8.42\%$

Атом	x	y	z	U11	U22	U33	U12	U13	U23	G
Nb1	0.0	0.0	0.0	0.027(6)	0.027(6)	0.001(6)	0.027(6)	0.0	0.0	0.93
Er	0.0	0.0	0.130(5)	0.005(2)	0.005(2)	0.002(7)	0.005(2)	0.0	0.0	0.006
O	0.061(7)	0.342(9)	0.072(2)	0.014(3)	0.008(9)	0.008(3)	-0.004(8)	0.000(3)	-0.01(4)	1.00
Li	0.0	0.0	0.262(1)	0.019(3)	0.019(3)	0.000(6)	0.019(3)	0.0	0.0	1.00
Nb2	0.0	0.0	0.294(8)	0.030(2)	0.030(2)	-0.004(9)	0.030(2)	0.0	0.0	0.02
Структурная формула $[Li_{1.00}Nb_{0.02}][Er_{0.006}\square_{0.994}][Nb_{0.930}\square_{0.070}]O_3$										
$A = 0.98; B = 0.95; C = 0.006; A + 5B + 3C = 0.98 + 5*0.95 + 3*0.006 = 5.75$										

**Таблица 5.** Результаты уточнения методом Ритвельда для кристалла ниобата лития, легированного магнием.  $R_b = 7.34\%$ ,  $R_p = 8.12\%$

Атом	x	y	z	U11	U22	U33	U12	U13	U23	G
Nb1	0.0	0.0	0.0	0.023(2)	0.023(2)	0.001(8)	0.023(2)	0.0	0.0	0.852
Mg	0.0	0.0	0.142(1)	0.057(4)	0.057(4)	0.084(1)	0.057(4)	0.0	0.0	0.044
O	0.068(7)	0.314(1)	0.068(7)	-0.001(8)	0.028(6)	0.002(8)	-0.096(7)	0.006(9)	-0.007(8)	1.00
Li	0.0	0.0	0.285(9)	0.040(4)	0.040(4)	-0.006(6)	0.040(4)	0.0	0.0	1.00
Nb2	0.0	0.0	0.184(8)	0.069(1)	0.069(1)	0.091(7)	0.069(1)	0.0	0.0	0.096
Структурная формула $[Li_{1.00}][Nb_{0.096}\square_{0.904}][Mg_{0.044}\square_{0.956}][Nb_{0.852}\square_{0.148}]O_3$										
$A = 1; B = 0.948; C = 0.044; A + 5B + 2C = 1 + 5*0.948 + 2*0.044 = 5.83$										

Значение электронейтральности так же, как и в случае легирования эрбием, отличается от теоретического значения  $A + 5B + 2C < 6$ .

При уточнении характеристик кристалла ниобата лития, легированного цинком, было

установлено, что катионы данной примеси и катионы ниобия располагаются в пустых октаэдрах с координатами (0, 0, 0.131) и (0, 0, 0.154) соответственно. Результаты расчета представлены в табл. 6.

**Таблица 6.** Результаты уточнения методом Ритвельда для кристалла ниобата лития, легированного цинком.  $R_b = 6.75\%$ ,  $R_p = 7.92\%$

Атом	x	y	z	U11	U22	U33	U12	U13	U23	G
Nb1	0.0	0.0	0.0	0.026(3)	0.026(3)	0.001(9)	0.026(3)	0.0	0.0	0.944
Zn	0.0	0.0	0.131(1)	0.079(5)	0.079(5)	-0.024(4)	0.079(5)	0.0	0.0	0.014
O	0.046(1)	0.372(3)	0.068(9)	0.055(1)	0.051(7)	-0.004(3)	-0.007(1)	0.024(7)	-0.008(1)	1.00
Li	0.0	0.0	0.291(3)	0.007(6)	0.007(6)	-0.006(3)	0.007(6)	0.0	0.0	0.984
Nb2	0.0	0.0	0.154(9)	0.025(1)	0.025(1)	0.023(7)	0.025(1)	0.0	0.0	0.004
Структурная формула $[Li_{0.984}\square_{0.016}][Nb_{0.004}\square_{0.996}][Zn_{0.014}\square_{0.986}][Nb_{0.944}\square_{0.056}]O_3$										
$A = 0.984$ ; $B = 0.948$ ; $C = 0.014$ ; $A + 5B + 2C = 0.984 + 5 \cdot 0.948 + 2 \cdot 0.014 = 5.75$										

Значение электронейтральности, как и в случае кристаллов, легированных магнием и эрбием, ниже теоретического значения.

Таким образом, значения электронейтральности, меньшие 6, получаются в случае, когда катионы примесей размещаются в пустых октаэдрах. Выяснение причин нарушения электронейтральности требует дополнительных исследований.

В работе [Koyama et al., 2015] предложен метод установления модели дефектов ниобата лития, легированного двух- трех- и четырехвалентными примесями, путем анализа изменений постоянных решетки в зависимости от концентрации примеси.

Периоды элементарной ячейки для конгруэнтного ниобата лития в сравнении с данными работы [Abrahams, March, 1986] приведены в табл. 7.

**Таблица 7.** Периоды элементарной ячейки для исходного ниобата лития конгруэнтного состава

Периоды	$LiNbO_3$ конгр.	[Abrahams, March, 1986] X-ray конгр.	[Abrahams, March, 1986] n° конгр.
a, Å	5.1496(2)	5.14982(6)	5.1502(6)
c, Å	13.867(1)	13.864(2)	13.8657(6)
Модель литиевых вакансий: избыточный ниобий в позициях лития			

Как следует из табл. 8, величины периодов элементарной ячейки для нелегированного ниобата лития практически совпадают с соответствующими данными, полученными в [Abrahams, March, 1986] методами дифракции рентгеновских лучей и нейтронов.

В табл. 8 приведены периоды элементарной ячейки для стехиометрического кристалла и конгруэнтного, исходного и легированного иттрием, церием, эрбием, магнием и цинком.

**Таблица 8.** Периоды элементарной ячейки для кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава и легированного различными примесями и модели дефектов. 0 – пустой октаэдр

Периоды эл. яч.	$LiNbO_3$ стехиом.	$LiNbO_3$	$LiNbO_3:Y$	$LiNbO_3:Er$	$LiNbO_3:Mg$	$LiNbO_3:Zn$
a, Å	5.142(3)	5.149(6)	5.154(2)	5.163(3)	5.146(3)	5.147(2)
c, Å	13.843(2)	13.867(1)	13.859(1)	13.841(1)	13.858(3)	13.860(1)
модель		Li вак	Y→Nb; Nb→0	Er→0; Nb→Li	Mg→0; Nb→0	Zn→0; Nb→0
$G_{M-Nb}$			0.008			
$G_{M-0}$				0.06	0.044	0.0134
$G_{Li}$		0.954	0.998	1.0	1.0	0.984
$G_{Nb}$		1	0.927	0.93	0.852	0.944
$G_{Nb-Li}$		0.013		0.02		
$G_{Nb-0}$			0.058		0.096	0.004
		MI	M3	MI+M3	M3	M3

Значения периодов элементарной ячейки для кристалла стехиометрического состава значительно меньше значений периодов элементарной ячейки кристалла конгруэнтного состава. При легировании конгруэнтного кристалла

ниобата лития магнием и цинком периоды элементарной ячейки изменяются незначительно. Легирование иттрием и эрбием приводит к возрастанию периода **a**, однако для кристаллов эрбием при этом уменьшается период **c**.

### Литература

1. Воскресенский В. М., Стародуб О. Р., Сидоров Н. В., Палатников М. Н. Особенности кластеризации ниобата лития различного состава // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Часть 2. С. 575–579.
2. Маслбоева С. М., Палатников М. Н., Арутюнян Л. Г. Технологические подходы к получению шихты ниобата лития двойного легирования для выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}, \text{Zn}$  // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Часть 2. С. 685–689.
3. Сидоров Н. В. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003.
4. Сидоров Н. В., Маврин Б. Н., Чуфырев П. Г., Палатников М. Н. Фононные спектры монокристаллов ниобата лития. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2012. 213 с.
5. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Серебряков Ю. А., Лебедева Е. Л., Калинин В. Т. Особенности структуры, свойства и спектры комбинационного рассеяния света кристаллов ниобата лития различного химического состава // Неорганические материалы. 1997. Т.33, № 4. С. 496–506.
6. Федорова Е. П., Алёшина Л. А., Сидоров Н. В., Чуфырев П. Г., Яничев А. А., Палатников М. Н., Воскресенский В. М., Калинин В. Т. Упорядочение катионов в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  и твердых растворов на его основе // Неорганические материалы. 2010. Т. 46, № 2. С. 247–252.
7. Чуфырев П. Г. Спектры комбинационного рассеяния света, фоторефрактивный эффект и структурное упорядочение монокристаллов ниобата лития разного состава: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.; Апатиты, 2007.
8. Abrahams S. C., March P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate // Acta Cryst. 1986. V. B42. P. 61–68.
9. Koyama Ch., Nozawa J., Maeda K., Fujiwara K., Udal S. Investigation of defect structure of impurity-doped lithium niobate by combining thermodynamic constraints with lattice constant variations // Journal of applied physics. 2015. V. 117. P. 014102-1–014102-6.
10. Wilkinson A. P., Cheetham A. K., Jarman R. H. The defect structure of congruently melting lithium niobate // J. Appl. Phys. 1993. V. 74 (5). P. 3080–3083.
11. Zotov N., Boysen H., Frey F., Metzger T., Born E. Cation substitution models of congruent  $\text{LiNbO}_3$  investigated by X-Ray and Neutron Powder Diffraction // J. Phys. Chem. Sol. 1994. V. 55, No 2. P. 145–152.
12. Zlokasov V. B., Chernyshev V. V. MRFA – a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra // J. Appl. Crystallogr. 1992. V. 25. P. 447–457.

# ОБЗОР МОДЕЛЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ИЗУЧЕНИИ НАНОПОРОШКОВЫХ И АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. Д. Фофанов

*Петрозаводский госуниверситет, afofanov@psu.karelia.ru*

*В работе приведены обзор и анализ моделей, лежащих в основе дифракционных методов исследования структурного состояния нанопорошковых и некристаллических материалов. Показана необходимость и сложность подбора модели взаимного расположения атомов в исследуемом материале и использования для расчета дифракционной картины на основе выбранной модели адекватной ей теории рассеяния рентгеновских лучей.*

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** рентгеноструктурный анализ, «рентгеноаморфная» картина рассеяния, модели структурного состояния, аморфные и мелкодисперсные материалы.

## **Теоретические основы дифракционных методов исследования порошковых материалов.**

Логическая схема рентгенографического исследования материалов выглядит следующим образом:

– на изучаемый объект падает пучок рентгеновских лучей, характеризующийся определенным спектральным составом, конечными размерами фокуса трубки, сходимостями (вертикальной и горизонтальной) коллимационной системы;

– в результате взаимодействия излучения с веществом формируется определенная дифракционная картина, которая фиксируется системой регистрации. Дифракционная картина содержит информацию о первичном пучке, структуре исследуемого образца и условиях проведения эксперимента (в частности, об аппаратных искажениях);

– «расшифровка» картины рассеяния излучения с целью получения информации об исследуемом объекте.

Так как основная цель большинства дифракционных экспериментов – получить максимум информации об изучаемом образце, то информация о первичном пучке и условиях проведения эксперимента является «лишней», искажающей информацию об объекте. Расшифровка наблюдаемой в эксперименте дифракционной картины должна обязательно

включать в себя процедуры корректного учета условий проведения дифрактометрического эксперимента и устранения аппаратных искажений. Реализация данных процедур основывается обычно на ряде модельных представлений об условиях формирования реального падающего на образец пучка и искажениях, обусловленных конкретной системой регистрации дифракционной картины. Наиболее подробно и систематически эти модельные представления для «стандартных» условий эксперимента по исследованию поликристаллических и монокристаллических объектов описаны в [Хейкер, Зевин, 1963; Хейкер, 1973].

Процесс взаимодействия излучения с веществом достаточно сложен и многообразен. Поэтому при описании его необходимо абстрагироваться от несущественных в данных условиях эксперимента деталей, ограничиваясь только когерентным рассеянием. В теории когерентного рассеяния рентгеновского излучения используются идеализированные (модельные) представления, как о самом объекте, так и о характере взаимодействия излучения с ним [Джеймс, 1950; Гинье, 1961; Вайнштейн, 1963; Иверонова, Ревкевич, 1972; Каули, 1979; Жданов и др., 1980; Скрышевский, 1980].

Согласно классификации, приведенной в [Жданов и др., 1980], регулярными совокупностями атомов являются:

а) кристаллический блок с правильной периодической структурой;

б) поликристалл, состоящий из хаотически ориентированных кристаллических блоков (монокристаллов);

в) мозаичный кристалл, состоящий из кристаллических блоков, разделенных границами (средний угол мозаичности составляет доли градуса);

г) идеальный кристалл.

Различие между блоками мозаики и идеальным кристаллом чисто количественное. В зависимости от способа получения размеры блоков мозаичного кристалла могут меняться от  $10^{-5}$  см до 1 мм, тогда как линейные размеры идеального кристалла могут достигать 5–10 см. В дифракционных экспериментах граница между кристаллическим блоком и идеальным кристаллом определяется экстинкционной длиной, показывающей, при каких размерах блоков необходимо учитывать взаимодействие рассеянных волн с первичной волной в кристалле. Экстинкционная длина определяется сечением рассеяния, т. е. степенью взаимодействия излучения с веществом. Для рентгеновского излучения эта величина порядка  $10^{-4}$  см.

В динамической теории рассеяния рентгеновских лучей идеальным кристаллом [Пинскер, 1982] экстинкционная длина (глубина) зависит и от рассеивающей способности системы плоскостей, находящихся в отражающем положении, и от степени отклонения данных плоскостей от строго брэгговского положения:

$$\tau = \tau_0 / \sqrt{1 + y^2}, \quad (1)$$

где  $\tau_0 = \frac{\pi m c^2}{e^2 P} \frac{\cos \theta}{\lambda} \frac{V_{cel}}{|F_h|}$  (здесь P – поляризационный фактор, равный 1 или  $|\cos \theta|$ ), а параметр у пропорционален величине  $\Delta \theta = \theta - \theta_B$ .

Если в реальном поликристалле размер кристаллитов в определенном направлении (для данной отражающей плоскости) соизмерим по величине с экстинкционной длиной для этой плоскости, то кинематическая теория рассеяния уже неприменима для описания наблюдаемой дифракционной картины. Поэтому всегда необходим предварительный анализ применимости кинематического приближения

теории рассеяния для исследуемого поликристаллического объекта во всем интервале экспериментальных углов рассеяния. Критерием может служить система неравенств

$$D_{окр}(hkl) \ll \tau_0(hkl), \quad (2)$$

где  $D_{окр}$  – размер области когерентного рассеяния в направлении, перпендикулярном к отражающей плоскости (hkl). Если неравенства (2) нарушаются, то применение той или иной процедуры обработки экспериментального дифракционного спектра, основанной на кинематической теории рассеяния, становится проблематичным и к результатам обработки необходимо относиться критически.

На первый взгляд модельные представления об объекте рентгенографических исследований очень разнообразны, но фактически круг моделей сильно ограничен построенными к настоящему времени вариантами теорий рассеяния рентгеновских лучей материалами в различных состояниях. Умозрительные же модели атомной структуры исследуемого объекта, неподкрепленные количественными расчетами дифракционной картины в рамках теории рассеяния, адекватной используемой модели материала, существенно снижает надежность получаемой из эксперимента информации, а в некоторых случаях приводит к ошибочным выводам.

В теории рассеяния рентгеновских лучей в зависимости, в основном, от агрегатного состояния вещества используют следующие группы моделей для некристаллических объектов [Джеймс, 1950; Гинье, 1961; Скрышевский, 1980]:

- скопление невзаимодействующих рассеивающих центров – в случае газов;

- скопление многоатомных молекул с жесткими внутримолекулярными связями – в случае газов и жидкостей;

- скопление многоатомных систем, состоящих из групп, внутри которых связи не являются жесткими, а корреляция между группами отсутствует (или она незначительна) – в случае жидкостей и аморфных материалов.

Используемая теория рассеяния для расчета дифракционных картин когерентного рассеяния – кинематическая.

В случае же кристаллических материалов, в зависимости от того, является ли исследуемый



объект поликристаллическим или монокристаллическим, для описания процесса рассеяния рентгеновских лучей используется или кинематическая, или динамическая теории рассеяния, в основе которых лежат модели идеально-мозаичного и идеального кристаллов соответственно [Джеймс, 1950; Гинье, 1961; Пинскер, 1974, 1982; Каули, 1979; Жданов и др., 1980] (условие применимости кинематического приближения – (2)).

Естественно, для описания дифракции рентгеновских лучей на несовершенных кристаллах разработан широкий спектр моделей (в зависимости от типов несовершенств) различной степени общности. Литература по данной проблеме настолько обширна, что даже простое перечисление затруднительно (см., например, монографии [Кривоглаз, 1967, 1983, 1984; Даценко и др., 1988]).

Кроме того, и динамическая, и тем более кинематическая теории дифракции обычно описывают рассеяние на распределении электронной плотности в дипольном приближении.

При анализе картины рассеяния немонотонными материалами иногда необходимо учитывать экстинкционные эффекты (в поликристаллах [Иверонова, Ревкевич, 1972] или двукратное (многократное) рассеяние (в аморфных и поликристаллических материалах [Warren, Mozzi, 1966; Malet et al., 1973])), что в свою очередь приводит к необходимости изменения модельных представлений о характере взаимодействия излучения с веществом.

Более того, необходим анализ вклада в дифракционную картину, полученную от исследуемого объекта, некогерентного и диффузного рассеяния различной природы, что требует корректного применения соответствующих модельных представлений при расчете картины рассеяния.

В теории рассеяния необходимо рассматривать две задачи:

прямую – расчет (по заданной модели объекта) ожидаемой в эксперименте дифракционной картины и

обратную – нахождение пространственного расположения атомов в исследуемом материале по наблюдаемой экспериментальной картине рассеяния.

Первая задача обсуждается практически в любой работе по теории рассеяния, вторая, значительно более сложная, решена в различной степени общности только в случаях монокристаллических объектов – классический структурный анализ (расшифровка структуры) и порошковых образцов (уточнение структуры методом полнопрофильного анализа).

В основе этих методов лежит кинематическая теория рассеяния (иногда с модификациями, учитывающими экстинкционные поправки).

Итак, дифракционные методы исследования кристаллических материалов основаны на двух моделях кристалла – идеального и идеально-мозаичного кристаллов, каждой из которых соответствует своя теория рассеяния – динамическая и кинематическая.

Модель поликристаллического объекта – совокупность большого числа малых (по сравнению с экстинкционной длиной), хаотически ориентированных друг относительно друга и относительно падающего на образец пучка кристалликов, имеющих равноосную форму. Теория рассеяния, используемая для расчета теоретической рентгенограммы, – кинематическая.

Из вышесказанного следуют требования к образцам поликристаллических (порошковых) материалов для исследования «стандартными» методами рентгенографии:

– Однородность по составу и состоянию. В случае неоднородных объектов – модель механической смеси частиц разных кристаллических фаз «должна работать».

– Отсутствие преимущественной ориентации кристалликов (порошинок) – текстуры.

– «Монодисперсность» и равноосность формы кристалликов. Или хотя бы подчиненность этих параметров стандартным функциям распределения (типа Гауссова).

Если однородность по составу и структурному состоянию в пределах кристаллитов не имеет места (т. е. кристалл нельзя представить в виде пакета идентичных плоскостей), то (в случае слоистых материалов) нужно воспользоваться теорией рассеяния на основе «смешаннослойной модели кристалла» [Дриц, Сахаров, 1976; Drits, Tchoubar, 1990]. Она характеризуется набором типов слоев и вероятностными

параметрами (например, в случае 2-х типов слоев  $w_A$  – вероятность встретить в кристаллите слой элементарных ячеек типа А, а  $p_{BV}$  – условная вероятность того, что за слоем ячеек типа В следует слой так же ячеек типа В). Вероятностные параметры характеризуют состояние поликристалла в целом, а не только индивидуальный кристаллит. Для полимерных материалов можно воспользоваться теорией дифракции на цепных молекулах [Вайнштейн, 1963] и т. д.

В реальных кристаллах практически всегда возникают нарушения периодичности, влияние которых проявляется в размытии линий на рентгенограммах [Китайгородский, 1952; Шиврин, 1961, 1981; Иверонова, Ревкевич, 1972; Алёшина, Шиврин, 2004]. К ним относится не только малость размеров блоков мозаики, но и степень их неидеальности, называемая микроискажениями, или микродеформациями, и представляющая собой упругие искажения решетки, уравнивающиеся в пределах зерна.

Наиболее близка к реальной ситуации мозаичная модель, использующая понятие субструктуры различных порядков. В этой модели поликристалл рассматривается как совокупность хаотически ориентированных зерен (кристаллитов-порошинок), которые сами не являются малыми настолько, чтобы ширина дифракционных линий заметно увеличивалась, но они не одноблочные, а имеют сложное мозаичное строение (субструктуру). Понятие субструктуры можно представить себе, рассматривая зерно (мозаичный монокристалл) сложенным из фрагментов (субзерен), которые и являются элементами субструктуры различных порядков, отличающимися размерами и взаимной разориентировкой решеток. С увеличением порядка элемента и размеры, и разориентировка уменьшаются. Элемент высшего порядка, называемый элементом тонкой структуры кристалла, – блок мозаики – уже не имеет сложного строения, решетка его либо идеальна, либо искажена микродеформациями. От размеров блоков, угла их разориентировки и величины упругой деформации существенно зависят физические свойства материала.

Исследования формы и ширины брэгговских отражений позволяют получить указанные

характеристики тонкой структуры кристаллов и определить их изменения при внешних воздействиях. Нахождение размеров и разориентировки блоков, их распределения по размерам, а также величины микронапряжений является одной из важнейших задач рентгенографического анализа.

Наиболее широкое применение имеют два метода определения размеров блоков и микродеформаций. Один из них – метод гармонического анализа – основан на анализе контура распределения интенсивности рассеяния и имеет строгое теоретическое обоснование. Второй – метод аппроксимации – основан на измерениях интегральной ширины рентгеновских отражений и выборе аппроксимирующих функций и менее, как отмечается в работе [Иверонова, Ревкевич, 1972], обоснован теоретически. В обоих случаях проведение линии фона сказывается на результате, но более сильное влияние этой ошибки проявляется в методе гармонического анализа. Тем не менее, он более информативен, и при современном уровне экспериментальной и вычислительной техники его использование не представляет большого труда [Алёшина, Шиврин, 2004].

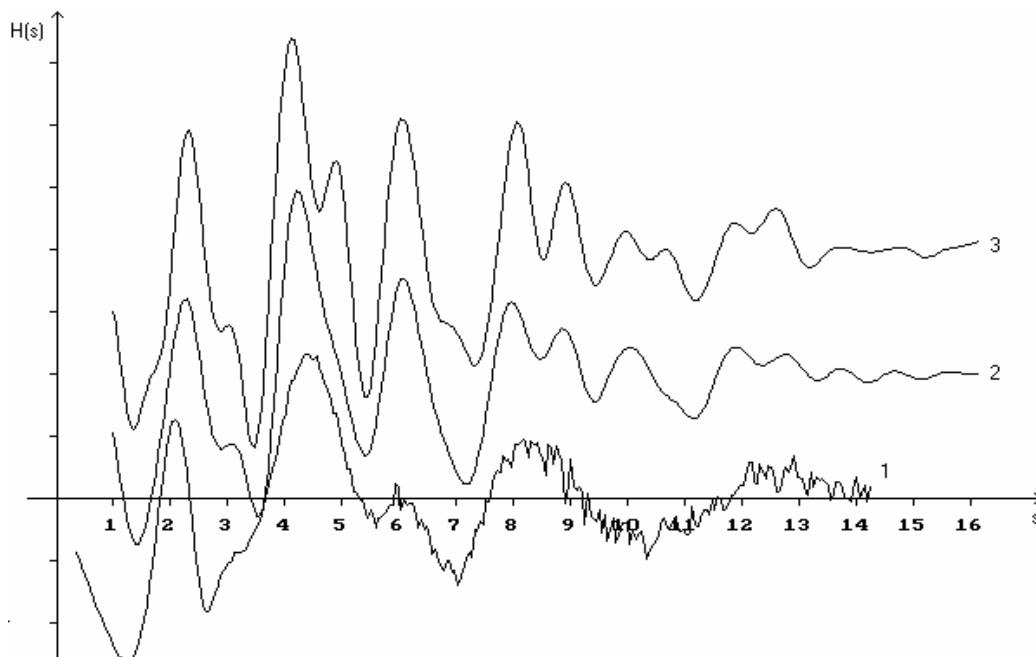
**Анализ структурного состояния мелкодисперсных материалов, дающих «рентгеноаморфную» картину рассеяния**, является очень сложной проблемой, так как традиционные, стандартные методики (краткий обзор которых приведен в [Фофанов и др., 2010]), поставляемые обычно вместе с рентгеновскими дифрактометрами, и которыми оснащены рентгеновские лаборатории институтов, в данном случае «не работают». Требуется разработка специальных подходов, которые сейчас развиваются, и, надеюсь, в дальнейшем будут обобщены и сведены до уровня рутинных методик.

Первый вопрос, который возникает при получении в рентгенодифракционном эксперименте такого рода картины рассеяния, это – как отличить картину рассеяния аморфного объекта от картины рассеяния ультрамелкодисперсного кристаллического материала? Данный вопрос приходится задавать, работая с аморфными или частично упорядоченными материалами.

Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо рассчитать теоретическую картину рассеяния для известных кристаллических фаз исследуемого материала, создаваемую совокупностями хаотически ориентированных кристалликов очень малого размера, начиная от одной элементарной ячейки и постепенно увеличивая эти размеры в разных направлениях. Это стандартная процедура проверки мелкокристаллитной модели при структурном ана-

лизе аморфных материалов [Алёшина, Фофанов, 1987; Фофанов, 1998], о котором в рамках данного сообщения ничего не говорилось.

В качестве примера на рис. приведены экспериментальная и расчетные кривые  $s$  – взвешенной интерференционной функции  $H(s)$ , которая более контрастна по сравнению с обычным распределением интенсивности рассеяния, для диопсида, взятые из работы [Лобов и др., 2004].



Интерференционная функция  $H(s)$  ( $s = 4\pi \sin\theta/\lambda$ ,  $\text{\AA}^{-1}$ ): 1 – экспериментальная кривая, полученная для глушеного стекла на основе диопсида; 2 – рассчитанная кривая для кластера, состоящего из 1 элементарной ячейки диопсида; 3 – рассчитанная кривая для кластера, состоящего из 2-х элементарных ячеек диопсида

Видно, что только для минимального кристаллита, состоящего из одной элементарной ячейки, содержащего 40 атомов, имеет место качественное соответствие экспериментальной и теоретически рассчитанной картин рассеяния. При увеличении размера кристаллита всего в 2 раза вид кривой  $H(s)$  существенно усложняется: появляются дополнительные максимумы, пики становятся более узкими и высокими. Это свидетельствует о том, что порядок во взаимном расположении атомов в модельных кластерах значительно выше порядка в расположении атомов в области ближнего упорядочения исследуемого стекла. В то же время качественное соответствие картин рассеяния (кривые 1, 2 на рис.) свидетельствует о том, что в области ближнего упорядо-

чения стекла присутствуют структурные элементы (например, цепочки кремнекислородных тетраэдров, соединенных вершинами), характерные для кристаллической структуры диопсида, т. е. мелкокристаллитная модель области ближнего упорядочения атомов в данном случае не подходит [Осауленко, 2003].

Следующий этап поиска ответа на поставленный выше вопрос – анализ экспериментальных парных корреляционных функций и их характеристик [Алёшина, Фофанов, 1987; Фофанов, 1998]: дальность корреляции во взаимном расположении атомов, зависимость дисперсий радиусов координационных сфер от радиуса сферы и т. д. Для жидких однокомпонентных материалов характерна линейная зависимость дисперсии радиусов

координационных сфер от величины их радиуса. Это так называемый закон структурной диффузии Френкеля. В случае ультрамелкодисперсного кристаллического материала со сложной решеткой он не выполняется.

Если дальность корреляции во взаимном расположении атомов значительно превышает радиусы 4–5 координационных сфер, то можно ожидать, что мы имеем дело с ультрамелкодисперсным материалом с большими по размерам областями ближнего упорядочения, в которых возможен и дальний порядок (естественно в пределах размера самих частиц).

В этом случае на первом этапе анализ «рентгеноаморфной» картины рассеяния мелкодисперсного материала состоит из теоретических расчетов картин рассеяния в рамках мелкокристаллитной модели областей когерентного рассеяния (ОКР) и сопоставления с экспериментально наблюдаемой дифракционной картиной.

Теоретическое распределение интенсивности рассеяния описывается известной формулой Дебая в том случае, если наблюдаемая в эксперименте дифракционная картина создается множеством одинаковых, хаотически ориентированных друг по отношению к другу (а также по отношению к первичному пучку) модельных кластеров атомов. Учитывая, что в общем случае функция атомного рассеяния является комплексной величиной,  $f = f_o + \Delta f' + i\Delta f''$ , где  $\Delta f'$  и  $\Delta f''$  – первая и вторая дисперсионные поправки, формула для интенсивности рассеяния принимает следующий вид:

$$I(s) = \sum_{p=1}^N f_p f_p^* + \sum_{p=1}^{N-1} \sum_{q=p+1}^N (f_q f_p^* + f_p f_q^*) \frac{\sin(sr_{pq})}{sr_{pq}} \quad (3)$$

здесь  $s$  – модуль дифракционного вектора;  $r_{pq} = r_{qp}$  – расстояния между парой атомов с номерами  $p$  и  $q$  в кластере. Расчет распределения интенсивности по (3) требует большого количества времени, если кластер содержит несколько тысяч атомов. Эта техническая проблема может быть решена, если учесть, что в конденсированном состоянии вещества среди множества  $1/2N(N-1)$  расстояний  $r_{pq}$  достаточно часто встречаются одинаковые или очень близкие по величине.

Алгоритм вычисления распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей кластером атомов целесообразно построить по следующей схеме:

1. Вычисление всех межатомных расстояний в кластере с определением количества  $N_{r_{pq}}$  одинаковых (в заданных пределах  $\pm \varepsilon/2$ ) расстояний между парами атомов. При этом вычисляется среднее значение по совокупности межатомных расстояний, попадающих в интервал  $\pm \varepsilon/2$ , а также дисперсия этого расстояния. Найденные средние расстояния, их дисперсии, количество расстояний, попадающих в интервал  $\pm \varepsilon/2$  и тип пары атомов, находящихся на этих расстояниях друг по отношению к другу, (запоминается сорт атомов) записываются в соответствующие массивы.

2. Вычисление распределения интенсивности рассеяния кластером производится по формуле:

$$I(s) = \sum_{p=1}^N f_p f_p^* + \sum_{i=1}^{N_{\max}} (f_p^* f_q + f_p f_q^*) N_{r_i} \frac{\sin(sr_i)}{sr_i} \exp(-0.5\sigma_i^2 s^2), \quad (4)$$

где первое слагаемое описывает независимое рассеяние атомами кластера, а второе обусловлено интерференцией рассеянных волн;  $N_{\max}$  – число различных межатомных расстояний  $r_i$ ;  $N_{r_i}$  – количество пар атомов в кластере, находящихся на одном и том же "среднем" расстоянии  $r_i$  друг от друга;  $\sigma_i$  – дисперсия  $r_i$ . Второе слагаемое в (4) содержит экспоненциальный множитель, который является формальным аналогом температурного фактора [Скрышевский, 1980]. Он совпадет с последним, если кластер будет представлять собой фрагмент кристалла, атомы которого совершают тепловые колебания, а формально введенный параметр  $\varepsilon$  будет равен сумме максимальных амплитуд тепловых колебаний пары атомов.

Для сопоставления результатов расчета с экспериментом необходимо разделить  $I(s)$  на число единиц состава в кластере, поскольку значения интенсивности рассеяния, рассчитанные по формуле (4), зависят от числа атомов в кластере.

Методика анализа картин рассеяния рентгеновских лучей наноразмерными частицами

закljučается в последовательном расчете теоретических дифракционных картин по вышеприведенному алгоритму для разных вариантов модельных кластеров и сопоставлении теоретических кривых распределений интенсивности  $I(s)$  с экспериментально измеренными зависимостями.

Если в этих расчетах не удастся достичь удовлетворительного совпадения теоретически рассчитанной кривой с экспериментально измеренной, переходим к следующему этапу – этапу построения модели расположения атомов в областях ближнего упорядочения методами компьютерного моделирования с последующим расчетом картины рассеяния и сопоставлением ее с экспериментом. Далее, новая модификация конфигурации кластера атомов и т. д. Реализуется метод последовательных приближений. Данный процесс прекращается, если удастся построить модель кластера атомов, теоретическая картина рассеяния которого удовлетворительно совпадает с экспериментально наблюдаемой. В этом случае можно говорить о вероятной конфигу-

рации атомов в области ближнего упорядочения в исследуемом объекте. Если совпадения теоретической и экспериментальной кривых достичь не удастся, то это означает, что все рассмотренные в процессе анализа модели конфигураций атомов неприемлемы для изучаемого объекта и необходимо или изменять направление поиска модели или модифицировать саму процедуру.

Конкретную иллюстрацию данного анализа можно найти в работе [Осауленко, 2003], в которой оценивается структурное состояние диоксида после длительного помола.

Таким образом, на основе выше приведенного краткого обзора можно сделать вывод о том, что дифракционные методы анализа структурного состояния немонокристаллических материалов развиваются и позволяют получать количественную информацию о взаимном расположении атомов в них. Эта информация необходима для понимания процессов трансформации структурного состояния материалов при различных воздействиях или условиях образования.

## Литература

1. Алёшина Л. А., Фофанов А. Д. Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов. Петрозаводск, 1987. 85 с.
2. Алёшина Л. А., Шиврин О. Н. Рентгенография кристаллов. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2004. 320 с.
3. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 372 с.
4. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 602 с.
5. Даценко Л. И., Молодкин В. Б., Осинковский М. Е. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей реальными кристаллами. Киев: Наукова думка, 1988. 200 с.
6. Джеймс Р. Д. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: Изд-во иностр. литер., 1950. 572 с.
7. Дриц В. А., Сахаров Б. А. Рентгеноструктурный анализ смешаннослойных минералов. М.: Наука, 1976. 255 с.
8. Жданов Г. С., Илюшин А. С., Никитина С. В. Дифракционный и резонансный структурный анализ. М.: Наука, 1980. 256 с.
9. Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1972. 246 с.
10. Каули Дж. Физика дифракции. М.: Мир, 1979. 431 с.
11. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.; Л.: ГИТТЛ, 1952. 586 с.
12. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967. 336 с.
13. Кривоглаз М. А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1983. 406 с.
14. Кривоглаз М. А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1984. 288 с.
15. Лобов Д. В., Фофанов А. Д., Осауленко Р. Н. Модель атомной структуры глушенных стекол на основе диоксида // Электронный журнал «Исследовано в России». 2004. 125. С. 1315–1328, <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/125.pdf>
16. Осауленко Р. Н. Структура и ближний порядок многокомпонентных стекол, полученных из отходов горнопромышленного производства: Автореф. дис. ...канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2003.

17. Пинскер З. Г. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах. М.: Наука, 1974. 369 с.
18. Пинскер З. Г. Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982. 392 с.
19. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа, 1980. 328 с.
20. Фофанов А. Д. Структура и ближний порядок в кислород – и углерод – содержащих системах с особыми свойствами: Автореф. дис. ... док. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1998. 32 с.
21. Фофанов А. Д., Лобов Д. В., Логинов Д. В. Диагностика порошковых материалов методами рентгенографии // Уч. зап. Петрозаводского государственного университета. Естественные и технические науки. Петрозаводск, 2010. № 4 (109). С. 106–115.
22. Хейкер Д. М. Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов. Л.: Машиностроение, 1973. 256 с.
23. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. М.: Физматгиз, 1963. 340 с.
24. Шиврин О. Н. Рассеяние рентгеновых лучей искаженными кристаллами: Учебное пособие. Петрозаводск, 1981. 116 с.
25. Шиврин О. Н. Об изменениях в мозаичной структуре металлов в результате отжига и рекристаллизации // ФММ. 1961. Т. 12. В. I. С. 125–131.
26. Drits V. A., Tchoubar C. X-Ray Diffraction by Disordered Lammellar Structures. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1990. 371 p.
27. Malet G., Gabos C., Escande A., Delord P. Double Diffraction des Rayons X par une Substance Amorphe // J. Appl. Cryst. 1973. V. 6. P. 139–143.
28. Warren B. E., Mozzi R. L. Multiple Scattering of X-rays by Amorphous Samples // Acta Cryst. 1966. V. 21, No 3. P. 459–461.

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ, РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОГРАФИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

С. Ю. Чаженгина<sup>1</sup>, И. М. Сумманен<sup>2</sup>, С. А. Светов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт геологии КарНЦ РАН, chazhengina@mail.ru;*

<sup>2</sup> *Институт языка, литературы и истории КарНЦ РАН, irina.summanen@mail.ru*

*Фрагменты керамических сосудов, найденные при раскопках городищ Северо-Западного Приладожья, были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рамановской спектроскопии и рентгенографии. На основании полученных данных дана характеристика цикла производства керамики в Северо-Западном Приладожье в эпоху Средневековья. Установлено, что для изготовления посуды использовалось местное сырье, которое добывалось в непосредственной близости от городищ. Обжиг керамики проводился при температуре не выше 900 °С, и, вероятно, был непродолжительным. Привозные и отдельные сосуды из каолиновой глины обжигались при более высокой температуре, что может указывать на «неместный» характер производства последних.*

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** сканирующая электронная микроскопия, рамановская спектроскопия, рентгенография, керамика, Северо-Западное Приладожье.

## Введение

Одним из древнейших искусственных материалов, созданных человеком, является обезвоженный силикат или керамика, массовое появление которой начинается с VI–III тыс. до н. э. Материалом для производства посуды служили наиболее распространенные в природе минералы, поэтому для ее изучения широко применяются методы минералогических исследований [Глушков, 1996; Кулькова, Юшкова, 2008; Цетлин, 2012; Традиции..., 2016; Сумманен и др., 2017]. Однако комплексных работ по междисциплинарному исследованию керамики, охватывающих широкий круг вопросов и решаемых с помощью различных аналитических методов, в отечественной археологии весьма немного [Физико-химическое..., 2006]. Актуальность проведения подобных исследований не ставится под сомнение: сотрудничество археологов и специалистов в области естественных наук значительно расширит возможности по изучению материальной культуры древних обществ.

Цикл производства керамики начинался с отбора сырья и приготовления формовочной массы (далее – ФМ). В эпоху Средневековья уровень развития гончарства у населения Северо-Западного Приладожья еще не достиг той стадии, когда посуду делали из пластичной чистой глины без искусственно введенных добавок, а форму изделий вытягивали на гончарном круге. Керамику изготавливали из глины с добавлением минеральной примеси (дресва, песок), предотвращавшей оплывание массы и растрескивание изделия при сушке/обжиге, и, как правило, лепили вручную, тогда как круг служил для формовки верхней части сосуда, обработки и орнаментации поверхности. Поэтому археологическая керамика представляет собой мультиминеральный объект, и современный подход к ее изучению позволяет применить комплекс минералогических методов для реконструкции последовательности технологических операций от отбора сырья до обжига изделий.

В российской и зарубежной археологии систематическое использование методов



точных наук отмечается еще с середины XX в. [Shepard, 1956; Гражданкина, 1965; Круг, 1965], но универсальной методики их апробации на археологической керамике по-прежнему не существует. К примеру, в зарубежной исследовательской традиции наиболее полно изучена посуда, сделанная из глин с высоким содержанием карбонатов, или подвергавшаяся высокотемпературному обжигу. Для этой керамики определены надежные минералы-маркеры, позволяющие однозначно интерпретировать результаты физико-химических исследований, хотя ряд вопросов, например, касающихся реконструкции процессов термообработки на основании минералогических исследований, остается открытым [Trindade et al., 2009; Felicissimo et al., 2010; Ionescu et al., 2011; Ravisankar et al., 2014]. Изучаемая нами керамика, напротив, изготовлена из глин с низким содержанием карбонатов и обожжена при относительно невысоких температурах, поэтому интерпретация результатов минералогического анализа ФМ подобной керамики зачастую противоречивая.

Исследование нацелено на реконструкцию технологии производства керамики в Северо-Западном Приладожье посредством анализа состава и морфологии минералов глинистой основы и примесей-отошителей с применением физико-химических (электронная сканирующая микроскопия, рентгенография и рамановская спектроскопия) методов.

#### **Объекты и методы исследования.**

Объектом исследования стали образцы ФМ гончарной керамики, обнаруженной при раскопках городищ XII–XVI вв. в Северо-Западном Приладожье и один образец средневекового сосуда из Великого Новгорода [подробнее см.: Сумманен, 2016]. Результаты проведенного ранее масс-спектрометрического (ICP-MS) анализа образцов ФМ сосудов показали [Поташева и др., 2014], что большая часть изделий является продукцией местного керамического производства.

Микрозондовое исследование состава и морфологии минералов осуществлялось в полированных аншлифах на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH (Tescan) с энергодисперсионным микро-

анализатором INCA Energy 350 (Oxford Instruments). Основное преимущество этого метода для исследования керамики – это возможность «точечного» определения химического и минералогического состава, как глинистой основы ФМ, так и минеральных добавок. Качественный анализ отошителя на предмет содержания маркерных минералов использован для локализации предполагаемых источников сырья. Глинистая фракция изучалась площадным сканированием наиболее гомогенных участков размером от  $100 \times 100$  до  $300 \times 300$  мкм; для усреднения состава на одном образце проводилось три измерения. Для анализа состава минеральной примеси применялся точечный анализ. Метод также позволяет провести визуальные наблюдения за структурой ФМ и оценить степень ее витрификации (плавление), которая зависит от температуры обжига изделий.

Рентгенографические исследования выполнены на дифрактометре ARL X'TRA Thermo Scientific с медным излучением (диапазон углов съемки от  $2^\circ$  до  $90^\circ$ , шаг сканирования  $0.02^\circ$ , скорость сканирования  $1.2^\circ/\text{мин}$ ). Количественный состав образцов установлен по результатам рентгенофазового анализа путем моделирования экспериментальных дифракционных кривых с помощью программного обеспечения Siroquant.

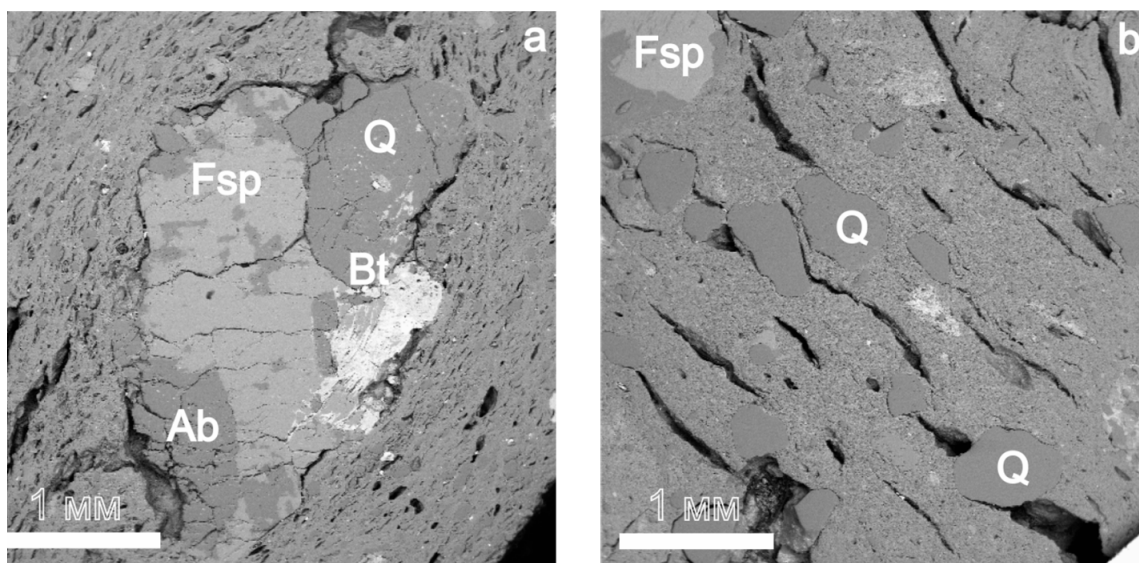
Исследования методом рамановской спектроскопии выполнены на дисперсионном Раман-спектрометре Nicolet Almega XR с возбуждением аргоновым лазером с длиной волны 532 нм. Для фокусировки лазерного луча на поверхности образца использовался 50-кратный объектив конфокального микроскопа, что позволяло получить сигнал с области образца (полированный аншлиф) размером около 2 мкм. Съемка осуществлялась в спектральном диапазоне  $85\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ , время экспозиции составляло 30 сек.

**Электронная сканирующая микроскопия.** Методом электронно-зондовой микроскопии был определен состав пластичной массы и отошителя 28 образцов средневековой гончарной керамики. Статистический анализ составов пластичной массы позволил выделить две основные группы по признаку вида исходного сырья: (1) обогащенные алюминием

глины, близкие по составу к каолиновым, и (2) обогащенные железом глины иллит-монтмориллонитового состава. Примесные минералы глин представлены преимущественно кварцем и полевыми шпатами песчаной или алевритовой размерности. Из аксессуарных минералов зафиксированы слюды (мусковит, биотит), авгит, гранаты, рутил или анатаз, монацит, апатит, ильменит и магнетит.

Минеральный отощитель изученных образцов керамики представлен преимущественно песком или дресвой (рис. 1). Песчаная при-

месь представлена зернами кварца, альбита, калиевого полевого шпата, кислых плагиоклазов разной степени окатанности, реже авгитом, гранатами, ильменитом, монацитом и цирконом. Мономинеральный состав песчаного отощителя, установленный для ряда образцов керамики, свидетельствует о том, что, вероятно, источником сырья были дюнные отложения (эоловые пески). Для большинства образцов керамики наблюдается более разнообразный минеральный состав песчаного отощителя, характерный для озерных и флювиогляциальных отложений.



**Рис. 1.** СЭМ изображения дресвы, представленной: а – фрагментами породы; б – песком

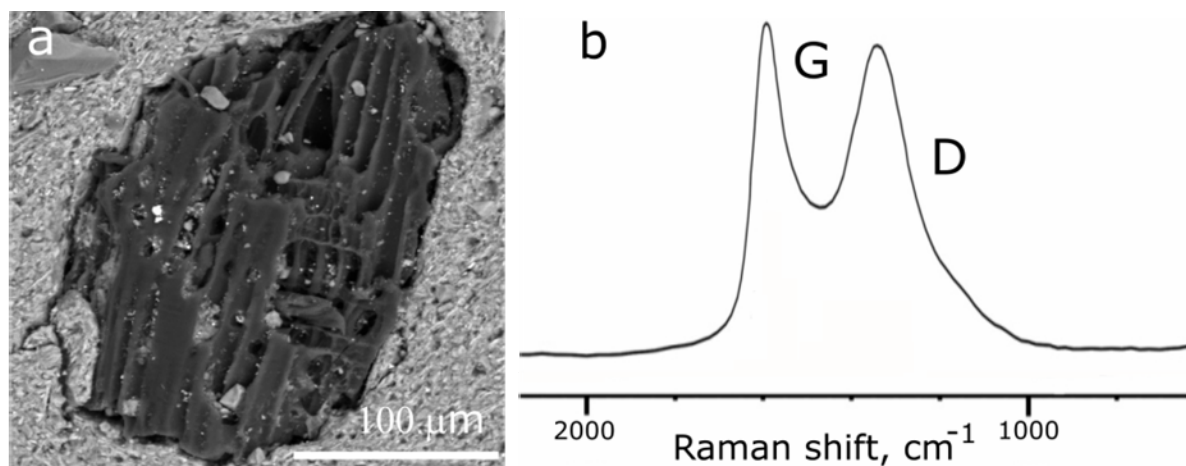
Основными минералами дресвы, представленной фрагментами горных пород, являются преимущественно кварц, полевые шпаты и слюды (мусковит и биотит). В качестве аксессуарных минералов установлены сфен, авгит, гранаты разного состава, апатит, монацит и циркон. Источником дресвы, в составе которой присутствуют гранаты, вероятно, служили метаморфические породы Приладожья (например, широко распространенные плагиогнейсы Приозерской или Лахденпохской мигматитовых зон). В других случаях сырьем для отощителя мог быть элювий (обломки) магматических пород кислого и среднего состава.

В ФМ двух образцов зафиксирована искусственная примесь древесного угля, идентифицированного по химическому составу и особенностям структуры (рис. 2, а).

**Рентгенография.** По данным рентгенографического количественного анализа преобладающими минералами для всех образцов являются кварц (40–80 %), альбит (8–31 %) и калиевый полевой шпат (3–18 %). Продукты преобразования глинистых минералов, идентифицированные по данным рентгенографии как мусковит, выявлены во всех образцах в количестве 5–22 % за исключением двух проб, для которых зафиксированы лишь его следовые содержания. Известно, что обжиг керамики при температурах, существенно превышающих температуру каления глины, приводит к разрушению кристаллической структуры глинистых минералов и образованию новых высокотемпературных минеральных фаз. Для большинства образцов идентифицирован продукт преобразования иллита – мусковит, разрушение которого происходит

при 850–950 °С [Ravisankar et al., 2014; Stevenson, Gurnick, 2016], следовательно, для этих образцов максимальные температуры обжига не превышали 900–1000 °С. С другой стороны, следовые количества мусковита, установленные для двух образцов, свидетельст-

вуют о более высоких температурах обжига, что подтверждается, например, наличием новообразованного высокотемпературного минерала муллита, который образуется при температурах более 1050 °С [Shepard, 1956; Сайко, 1982; Ricciardi et al., 2005; Olivares et al., 2010].



**Рис. 2.** а – изображение СЭМ; б – рамановский спектр древесного угля из формовочной массы сосуда средневековой керамики Северо-Западного Приладжья

Длительность обжига – параметр, который наиболее трудно определяется, особенно в случае окислительного обжига при температуре свыше 650 °С [Цетлин, 2012]. Эксперименты по изучению обжига глин [Ionescu et al., 2011] показали, что при нагревании глин при температурах 700–900 °С происходит исчезновение хлорита при длительности обжига более 2 часов. Для большинства образцов керамики городищ зафиксированы температуры не выше 900 °С. По данным рентгенографии и СЭМ хлорит выявлен в 5 образцах, на основании чего можно с осторожностью предположить, что длительность обжига не превышала 2 часов. Это, в свою очередь, подтверждается результатами оптической микроскопии, показавшей, что у преобладающего количества сосудов наблюдается трехслойный излом, появившийся вследствие кратковременного обжига сосудов с последующим быстрым остыванием изделия, вызванным его извлечением из огня.

**Рамановская спектроскопия.** Метод рамановской спектроскопии используется в исследованиях археологической керамики для идентификации минералов-индикаторов, в первую очередь, тех, которые невозможно иден-

тифицировать сканирующей электронной микроскопией и в некоторых случаях методом рентгенографии ввиду их присутствия лишь в следовых количествах. Кроме того, с помощью указанного метода было идентифицировано углеродистое вещество (далее – УВ).

Исследованные образцы практически не содержат карбонатов, вследствие чего изменения минерального состава ФМ при обжиге (особенно при температурах < 900 °С) проявляются менее отчетливо. Это связано с отсутствием новообразованных высокотемпературных минералов или процессов разрушения карбонатов, которые являются надежным температурным маркером [Trindade et al., 2009; Bayazit et al., 2016]. Для изучаемой нами керамики в качестве минералов индикаторов термообработки в ряде исследований [Ricciardi et al., 2005] предлагается использовать анатаз и рутил, для которых фазовый переход анатаз-рутил происходит при температуре 1050 °С. Для ФМ керамики Северо-Западного Приладжья наличие анатаза и рутила определялось методом рамановской спектроскопии, но он оказался малоинформативным, так как в состав глинистой основы некоторых образцов эти минералы входят изначально в качестве

аксессуарных. По данным рамановской спектроскопии в исследованных образцах керамики выявлено два типа УВ: 1 – рассеянное в глинистой матрице в виде зерен неправильной формы размером до 10 мкм; 2 – древесный уголь в виде частиц неправильной формы размером до 1.5 мм, использовавшийся в качестве отощителя. Для определения температуры обжига нами применялся термометр [Deldicque et al., 2016], основанный на зависимости соотношения интенсивностей пиков параметров рамановского спектра УВ древесного угля от температуры. Анализ параметров рамановских спектров при степени карбонизации древесины позволяет вычислить температуру обжига изделий по палеотермометру. УВ древесного угля из сосуда местного производства характеризуется соотношением интенсивностей  $I_{D1}/I_G = 0.8$ , что соответствует температуре обжига, близкой к 800 °С (рис. 2, b).

На основании данных, полученных методами электронной сканирующей микроскопии, рентгенографии и рамановской спектроскопии, дана характеристика цикла производства керамики в Северо-Западном Приладожье в эпоху Средневековья. Как правило, для изготовления посуды использовалось местное сырье, которое добывалось в непосредственной близости от городищ. Обжиг керамики проводился чаще всего при температуре не выше 900 °С, и, вероятно, был непродолжительным. Привозные и отдельные сосуды из каолиновой глины обжигались при более высокой температуре, что может указывать на «неместный» характер производства последних. Дальнейшие исследования средневековой карельской керамики предполагают детальное изучение физических свойств (пористости, теплопроводности) керамических изделий.

### Литература

1. Глушков И. Г. Керамика как археологический источник. Новосибирск: Изд-во Ин-та археологии и этнографии СО РАН, 1996. 327 с.
2. Гражданкина Н. С. Методика химико-технологического исследования древней керамики // Археология и естественные науки. М.: Наука, 1965. С. 152–160.
3. Круг О. Ю. Применение петрографии в археологии // Археология и естественные науки. М.: Наука, 1965. С. 146–151.
4. Кулькова М. А., Юшкова М. А. Анализ состава и технологии изготовления керамики эпохи бронзы – раннего железного века из Юго-Восточного Приладожья, Поволховья и Приильменя // Хронология, периодизация и кросскультурные связи в каменном веке. Замятинский сборник. 2008. Вып. 1. С. 201–219.
5. Поташева И. М., Светов С. А. Геохимические исследования в археологии: ICP-MS анализ образцов круговой керамики древнекарельских городищ // Труды КарНЦ РАН. 2013. № 3. С. 136–142.
6. Поташева И. М., Светов С. А. ICP-MS анализ древней керамики как метод определения источников сырья и места производства гончарной продукции // Уч. зап. Петрозаводского государственного университета. 2014. № 4 (141). С. 71–77.
7. Поташева И. М., Чаженгина С. Ю., Светов С. А. Возможности применения микрозондового анализа образцов круговой керамики к изучению технологии древнего гончарства карелов в эпоху Средневековья // Уч. зап. Петрозаводского государственного университета. 2013. № 8 (137). С. 44–50.
8. Сайко Э. В. Техника и технология керамического производства Средней Азии в историческом развитии. М.: Наука, 1982. 210 с.
9. Сумманен И. М. Гончарное ремесло средневековой Карелии (по материалам археологических памятников X–XV вв.): Автореф. дис. ... канд. ист. наук: 07.00.06. СПб., 2016. 27 с.
10. Сумманен И. М., Чаженгина С. Ю., Светов С. А. Минералогия и технологический анализ керамики (по материалам средневековых памятников Северо-Западного Приладожья) // Записки РМО. 2017. № 3. С. 108–123.
11. Традиции и инновации в изучении древнейшей керамики. Мат-лы Междунар. науч. конф. 24–27 мая, Санкт-Петербург / Ред. О. В. Лозовская, А. Н. Мазуркевич, Е. В. Долбунова. СПб.: ИИМК РАН, 2016. 256 с.
12. Физико-химическое исследование керамики (на примере изделий переходного времени от бронзового к железному веку) / Ред. В. А. Дребущак, В. В. Болдырев, В. И. Молодин. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. 98 с.
13. Цетлин Ю. Б. Древняя керамика. Теория и методы историко-культурного подхода. М.: ИА РАН, 2012. 384 с.
14. Bayazit M., Isik I., Issi A., Genc E. Archaeometric investigation of the Late Chalcolithic–Early Bronze Age I and the 1st–2nd millennium

BCE potteries from Kuriki-Turkey // *Applied Clay Science*. 2016. Vol. 126. P. 180–189.

15. *Deldicque D., Rouzaud J.-N., Velde B.* A Raman - HRTEM study of the carbonization of wood: A new Raman-based paleothermometer dedicated to Archaeometry // *Carbon*. 2016. V. 102. P. 319–329.

16. *Felicissimo M. P., Peixoto J. L., Bittencourt C., Tomasi R., Houssiau L., Pireaux J.-J., Rodrigues-Filho U. P.* SEM, EPR and ToF-SIMS analyses applied to unravel the technology employed for pottery-making by pre-colonial Indian tribes from Pantanal, Brazil // *Journal of Archaeological Science*. 2010. V. 37. P. 2179–2187.

17. *Ionescu C., Hoeck V., Simon V.* Effect of the temperature and the heating time on the composition of an illite-smectite clay: an XRPD study // *Studia UBB Physica*. 2011. LVI. No 2. P. 69–78.

18. *Olivares M., Zuluaga M. C., Ortega L. A., Murelaga X., Alonso-Olazabal A., Urteaga M., Amundaray L., Alonso-Martina I., Etxebarria N.* Characterisation of fine wall and eggshell Roman pottery by Raman spectroscopy // *J. Raman Spectrosc.* 2010. V. 41. P. 1543–1549.

19. *Ravisankar R., Naseerutheen A., Rajalakshmi A., Raja Annamalai G., Chandrasekaran A.* Application

of Thermogravimetry- Differential thermal analysis (TG-DTA) technique to study the Ancient potteries from Vellore Dist, Tamilnadu, India // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014. V. 129. P. 201–208.

20. *Ricciardi P., Nodari L., Fabbri B., Gualtieri S., Russo U.* Contribution to the mineralogical thermometer to be applied to low-fired and/or non-carbonatic clays // *Archaeometric and Archaeological Approaches to Ceramics: Papers presented at EMAC '05, 8<sup>th</sup> European Meeting on Ancient Ceramics*, Lyon. England: Archaeopress, 2005. P. 13–18.

21. *Shepard A. O.* *Ceramics for the Archaeologist*. Carnegie Institution of Washington Publication 609. Washington, DC: Carnegie Institution of Washington, 1956. 414 p.

22. *Stevenson C. M., Gurnick M.* Structural collapse in kaolinite, montmorillonite and illite clay and its role in the ceramic rehydroxylation dating of low-fired earthenware // *Journal of Archaeological Science*. 2016. V. 69. P. 54–63.

23. *Trindade M. J., Dias M. I., Coroado J., Rocha F.* Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal // *Appl. Clay Sci.* 2009. V. 42. P. 345–355.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие .....	3
<i>Л. А. Алёшина, О. В. Сидорова.</i> СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОЛИЗОМ И ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ .....	4
<i>Л. А. Алёшина, Т. Ю. Товпенец.</i> ПОЛНОПРОФИЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕНТГЕНОГРАММ МИНЕРАЛОВ НА ПРИМЕРЕ МАЛАХИТА И ПСЕВДОМАЛАХИТА .....	13
<i>Т. А. Екимова.</i> РЕШЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО ПОРОШКОВЫМ РЕНТГЕНОГРАММАМ .....	20
<i>А. А. Ковальчук.</i> ПЛЕНКИ ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА .....	28
<i>Р. Н. Осауленко, Д. В. Лобов.</i> АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ ПРОДУКТОВ АЗОТИРОВАНИЯ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА И НИОБИЯ .....	36
<i>В. Б. Пикулев, С. В. Логинова.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ С ФУЛЛЕРЕНАМИ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ .....	41
<i>З. П. Рыбникова.</i> АКЦЕССОРНЫЕ ШПИНЕЛИДЫ – КАК ИНДИКАТОРЫ МАГМАТИЧЕСКИХ И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ .....	49
<i>Е. Н. Светова.</i> ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В КВАРЦЕ: ГЕНЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ .....	57
<i>Е. П. Феклистова, Л. А. Алёшина, А. В. Кадетова.</i> ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ КАТИОНАМИ ИТТРИЯ, ЭРБИЯ, ЦЕРИЯ И МАГНИЯ НА СТРУКТУРУ КОНГРУЭНТНОГО НИОБАТА ЛИТИЯ .....	66
<i>А. Д. Фофанов.</i> ОБЗОР МОДЕЛЕЙ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ПРИ ИЗУЧЕНИИ НАНОПОРОШКОВЫХ И АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	73
<i>С. Ю. Чаженгина, И. М. Сумманен, С. А. Светов.</i> ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОСКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ, РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОГРАФИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ .....	81



Научное издание

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ  
МИНЕРАЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ,  
МИНЕРАЛОИДОВ И СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ:  
ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

Сборник материалов докладов научно-практического семинара

*Печатается по решению Ученого совета  
Института геологии КарНЦ РАН*

Редактор *М. А. Радостина*  
Оригинал-макет *Т. Н. Люрина*

Подписано в печать 07.12.18. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
Гарнитура Times New Roman. Уч.-изд. л. 8,0. Усл. печ. л. 10,23.  
Заказ 529

Федеральный исследовательский центр  
«Карельский научный центр Российской академии наук»  
Редакционно-издательский отдел  
185003, г. Петрозаводск, пр. А. Невского, 50